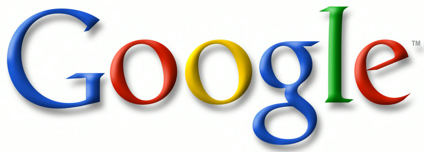


ER'S
ERKE

ADOLF VON BAEYER'S
GESAMMELTE WERKE



Adolf Baeyer



Baeyer, Adolf von

ADOLF VON BAEYER'S
GESAMMELTE WERKE

HERAUSGEGEBEN

ZUR

FEIER DES SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGES
DES AUTORS

VON

SEINEN SCHÜLERN UND FREUNDEN

ERSTER BAND

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1905

VORWORT.

Das gewaltige Anschwellen der chemischen Literatur und die Gewohnheit vieler Forscher, ihre Resultate rasch und in kurzen Mitteilungen zu veröffentlichen, haben das Studium der Original-Abhandlungen immer schwieriger und zeitraubender gemacht. Die Folge davon ist die derzeitige Neigung vieler Chemiker, ihre Kenntnisse selbst auf den Gebieten, mit denen sie sich näher beschäftigen wollen, ausschließlich aus den Kompendien oder Handbüchern zu schöpfen. Dabei entgehen ihnen natürlich manche wertvollen Andeutungen und Beobachtungen, die von dem Autor nicht näher verfolgt wurden, oder noch der Aufklärung harren, und es entsteht daraus leicht eine schablonenhafte Bearbeitung der Chemie, über die so vielfach Klage geführt wird.

Wenn man sich nun fragt, wie diesem Übelstande abgeholfen werden könne, so erscheint es besonders nützlich, aus der ungeheuren Masse der Literatur die Abhandlungen einzelner Forscher herauszuheben, die bei der Entwickelung unserer Wissenschaft eine Rolle gespielt haben. Es war deshalb ein dankenswertes Unternehmen, daß die Deutsche Bunsen-Gesellschaft kürzlich die gesammelten Abhandlungen von Robert Bunsen herausgab, und es ist wohl kaum ein Zufall gewesen, daß bald nachher auch die „Opera omnia Marceli Nencki“ im Druck erschienen sind. Solche Zusammenstellungen, die vielleicht in erster Linie als Ehrendenkmal für den Autor gedacht sind, ersparen nicht allein dem Leser, der historische Interessen verfolgt, die Mühe, das zerstreute Material zu sammeln, sondern sie können auch nach dem Grundsatz „exempla trahunt“ auf die jüngere Generation der Chemiker in hohem Maße erzieherisch wirken und gleichzeitig noch eine reiche Quelle der Anregung für die Forschung werden. Das letzte

wird um so eher zutreffen, je kürzere Zeit seit der Veröffentlichung der Abhandlungen verflossen ist, und je frischer noch die darin verstreuten Samenkörner sind.

Aus solchen Überlegungen ist der Gedanke hervorgegangen, zur Feier des siebzigsten Geburtstages von Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf v. Baeyer im Oktober dieses Jahres, die von seinen Schülern und Freunden vorbereitet wird, auch eine Gesamtausgabe seiner Werke zu veranstalten. In dankenswerter Weise hat der Herr Jubilar nicht allein den Plan gebilligt, sondern auch die Mühe übernommen, die Anordnung des Stoffes zu bestimmen und die Auswahl der mitaufzunehmenden, von ihm beeinflußten Schülerarbeiten zu treffen.

Mit besonderer Freude werden es die Fachgenossen begrüßen, daß er dem Werke eine kurze Selbstbiographie vorausgeschickt hat, die seinen Werdegang als Chemiker klar erkennen läßt und außerdem genauen Aufschluß über die Entstehung und den Zusammenhang seiner großen Untersuchungen gibt.

Die mühsame Zusammenstellung des Materials, die Korrektur, sowie die Herstellung des Registers hat der langjährige Mitarbeiter des Autors, Herr Dr. V. Villiger, in zuvorkommender Weise übernommen und das Verzeichnis der sämtlichen, aus A. v. Baeyers Laboratorien hervorgegangenen Abhandlungen ist von den Herren Dr. Hottenroth und Dr. Hallensleben besorgt worden. Durch das Entgegenkommen der Verlagsbuchhandlung ist es möglich gewesen, trotz der schönen Ausstattung des Buches den Preis so niedrig zu stellen, daß es weite Verbreitung finden kann.

So übergeben wir denn das Werk der Öffentlichkeit mit dem Wunsche, daß es nicht allein den Ruhm des Verfassers künden, sondern auch durch Belehrung und Anregung unserer Wissenschaft reichen Nutzen bringen möge.

Das Komitee
zur Feier des siebzigsten Geburtstages von
Adolf von Baeyer.

Erinnerungen aus meinem Leben.

1835 bis 1905.

Ich, Johann Friedrich Wilhelm Adolf Baeyer, bin am 31. Oktober 1835 als Sohn des Hauptmanns im Generalstabe Johann Jakob Baeyer und der Frau Eugenie, Tochter des Kriminalgerichtsdirektors Julius Eduard Hitzig in Berlin, Friedrichstraße 242, geboren. Dieses Haus gehörte meinem Großvater Hitzig, welcher die Parterrewohnung bewohnte, während mein Vater den ersten und mein Onkel, der Kunsthistoriker Franz Kugler, mit seiner Familie den zweiten Stock inne hatte.

Mein Großvater, der Biograph von Zacharias Werner, E. T. A. Hofmann und Chamisso, war der Mittelpunkt des literarischen Lebens in dem damaligen Berlin, er gründete 1824 die bekannte Mittwochsgesellschaft, und in einem Zimmer seines Hauses wurden die von E. T. A. Hofmann verewigten Sitzungen der Serapionsgesellschaft abgehalten. Ich selber habe hiervon nichts mehr gesehen, da dieser Freundeskreis schon vor meiner Geburt durch den Tod aufgelöst war, und mein Großvater schon im Jahre 1849 starb, nachdem er lange durch einen Schlaganfall an das Krankenbett gefesselt gewesen. Dagegen war ich Zeuge, wie das gleiche sich im Kuglerschen Kreise wiederholte, und die namhaftesten unter den jungen Dichtern der damaligen Zeit, Geibel, Paul Heyse, Fontane und andere, sich in demselben Hause zusammenfanden, wo ehemals Chamisso, Hofmann und viele andere Dichter und Schriftsteller verkehrt hatten. Diesen literarischen Einflüssen gegenüber verhielt ich mich durchaus ablehnend und zeigte schon als kleiner Knabe nur Interesse für Naturerscheinungen, eine Neigung, welche übrigens bei Knaben sehr häufig hervortritt. In meinem Falle fand sie besondere Förderung durch die Reisen, welche ich in den Schulferien mit meinem Vater, dem späteren Generalleutnant und Begründer der europäischen Gradmessung, machte. Während mein Vater geodätische Beobachtungen anstellte, blieb ich den ganzen Tag mir selbst überlassen und hatte kein anderes Spielzeug, als die Pflanzen und Tiere, welche ich vorfand. So wurde ich an die Beobachtung gewöhnt und setzte meine Studien, nach Haus zurückgekehrt, zum Schrecken meiner Eltern an Feuerzangen, Lampen und allen mir erreich-

baren Gegenständen fort. Diesen Hang zum Experimentieren, der sich auch durch ein spanisches Rohr nicht austreiben ließ, suchte mein sonst sehr gütiger Vater dadurch auf ein für die Familie weniger gefährliches Gebiet abzulenken, daß er mir zu meinem 9. Geburtstage Stöckhardts Schule der Chemie schenkte. Nun begann für mich eine herrliche Zeit. Ich richtete mir ein kleines Durchgangszimmer mit meinem bescheidenen Taschengeld von 50 Pfennigen wöchentlich als Laboratorium ein und experimentierte dort den ganzen Stöckhardt durch, unterstützt von einem Schulkameraden, der für die Vergünstigung, meine Vorträge zu hören, verpflichtet war, mir meine Gläser zu putzen. Es fehlte dabei auch nicht an neuen Beobachtungen, so entdeckte ich das Doppelsalz $CuCO_3 + Na_2CO_3 + 3H_2O$, welches sich in schönen, blauen Kristallen ausschied, als ich eine saure Kupfervitriollösung in eine Sodalösung eintrug und längere Zeit stehen ließ. Dieses Salz wurde erst 4 Jahre später, im Jahre 1851, von Struve beschrieben und im Jahre darauf von Gentele nach der von mir befolgten Methode dargestellt. Von Professor E. Mitscherlich erfuhr ich gelegentlich eines Besuches, den er meinem Vater abstattete, daß die Verbindung noch unbekannt war, konnte aber mit dieser Entdeckung nichts anfangen, da ich weder eine analytische Wage besaß, noch wußte, wie man eine neue Beobachtung in die Öffentlichkeit bringt.

Bis zu meinem 13. Lebensjahre hatte ich weder zu Hause noch auf dem Friedrich Wilhelms-Gymnasium Anregung zu naturwissenschaftlichen und mathematischen Studien. Dies wurde plötzlich anders, als ich auf der Schule den mathematischen und physikalischen Unterricht durch K. Schellbach erhielt. Dieser ausgezeichnete Lehrer, welcher sich um die Hebung des mathematischen Unterrichtes in Preußen hervorragende Verdienste erworben hat, flößte mir das größte Interesse für Mathematik und Physik ein und war die Veranlassung, daß ich mich beim Beginn meiner Universitätsstudien diesen Fächern zuwandte. Inzwischen wurde indessen die Chemie nicht vernachlässigt, der Leitfaden der organischen Chemie von Wöhler wurde, soweit es ging, durchexperimentiert, und Harnsäure und Indigo nahmen schon damals mein Interesse lebhaft in Anspruch. Groß war meine Freude, als ich von Professor Schellbach zum Assistenten genommen wurde und meinen Mitschülern in den Chemiestunden nach Herzenslust vorexperimentieren konnte. Aber dieses Vorwärtsdrängen hörte allmählich auf; mit 15 Jahren verlor ich jedes Interesse an der Chemie und wandte mich der Botanik zu, in der mich der nur ein wenig ältere Paul Ascherson, der jetzt noch in Berlin als Professor der Botanik tätig ist, unterwies. So nahte die Zeit, wo ich zu Ostern 1853 das Friedrich Wilhelms-Gymnasium mit dem Zeugnis der Reife verließ.

In dem Chamissoschen Hause, in dem ich öfter verkehrte, weil mein Vater nach dem Tode des Dichters Vormund der Kinder war, lernte ich Ferdinand von Richthofen kennen, der, 2 Jahre älter als

ich, das Studium der Geologie begonnen hatte. Dieser beabsichtigte eine größere Reise zu Studienzwecken zu machen; mein etwas abenteuerlicher Sinn erweckte in mir den Wunsch, ihn zu begleiten, und so machten wir uns, er 19- und ich 17jährig, auf, um in die weite Welt zu wandern. Auf der 6monatlichen Fußreise, die wir von Triest aus antraten, durchzogen wir Dalmatien, Montenegro und auf dem Rückweg die östlichen Alpen und kehrten erst Anfang November zurück. Ein reichhaltiges Herbarium war die Frucht dieser Reise.

Nun fing ich unter dem Eindrucke des Schellbachschen Unterrichtes an, Physik und Mathematik zu studieren. Der Physiker Magnus nahm mich in sein Kolloquium auf; von den mathematischen Vorlesungen interessierten mich besonders die von Dirichlet, während ich sonst nicht die Gewohnheit hatte, Universitätsvorlesungen zu besuchen. Dirichlet imponierte mir besonders durch die Schlichtheit seines Vortrages: keine rhetorische Wendung, keine Spannung des Körpers oder des Geistes, und doch riß er seine Hörer hin, die in fast andächtiger Stimmung seinen Worten lauschten. Diese Wirkung erzielte er dadurch, daß der Hörer zu eigenem Denken angeregt und ihm Zeit gelassen wurde, in der Vorlesung diese Gedanken auch zu Ende zu denken. So habe ich mir den Erfolg Dirichlets erklärt und habe später gesucht, soweit ich gekonnt, ihm nachzuahmen. Im übrigen waren diese Berliner Universitätsjahre mir die angenehmsten in meinem Leben, obgleich ich keinem studentischen Vergnügen nachging. Alles dieses ersetzte der Umgang mit einer ganzen Reihe hervorragender Kollegen, die ich in einem akademisch-naturwissenschaftlichen Vereine kennen lernte, von diesen nenne ich nur von Richthofen, Weingarten, Paalzow, Ernst Haeckel und Paul Ascherson. Diese schöne Zeit nahm schon nach 3 Semestern ein Ende, als ich Ostern 1855 als Einjähriger in das 8. Leibregiment eintreten mußte. Bei dem Austritt fühlte ich mich ermüdet. Dies hatte aber vielleicht sein Gutes, denn alles Fremde und Eingelernte fiel von mir ab, wie die Blätter eines Baumes im Herbst. Wenn ich ein mathematisches Buch zu lesen anfing, schlief ich ein, nur chemische Lektüre, auch wenn sie so nüchtern war wie Roses analytische Chemie, konnte meine Lebensgeister wach erhalten. Ich erkannte so, daß die Chemie mein wahrer Beruf sei, entschloß mich kurz und ging nach Heidelberg zu Bunsen, dessen Laboratorium damals das berühmteste in Deutschland war.

Ich hatte noch nie ein größeres chemisches Laboratorium gesehen, denn in Berlin gab es ein solches weder bei Mitscherlich noch bei Heinrich Rose, und man kann sich daher mein Erstaunen denken, als ich das Bunsensche Laboratorium, welches bis auf den letzten Platz besetzt war, betrat. Dank meinen früheren, häuslichen Studien während der Schulzeit, erklärte der Assistent in meiner Abteilung schon nach einem kurzen Sommersemester, daß ich in der qualitativen und quantitativen Analyse hinreichend weit vorgeschritten sei, um eine eigene

Arbeit anzufangen, und ich erhielt von Bunsen als Thema die Untersuchung über idiochemische Induktion. Bunsen hatte im Verlaufe seiner mit Roscoe gemeinschaftlich angestellten photochemischen Untersuchungen gefunden, daß die Wirkung der Lichtstrahlen auf Chlorknallgas in den ersten Minuten wesentlich langsamer verläuft, und daß sie erst nach durchschnittlich 9 Minuten der Lichtintensität proportional wird, eine Erscheinung, die er mit dem Namen „photochemische Induktion" belegte. Bunsen und Roscoe legten sich dann die Frage vor, ob diese Eigenschaft der Induktionskurven in der Wirkungsweise der chemischen Kräfte überhaupt ihren Grund hat, oder ob der Einfluß des Lichtes dabei eine besondere Rolle spielt, und ich erhielt den Auftrag, dies experimentell zu kontrollieren.

Es diente zu diesen Versuchen eine sehr verdünnte, wässerige, mit Weinsäure versetzte Bromlösung, die, bei ein und derselben Temperatur im Dunkeln sich selbst überlassen, eine sehr langsame Zersetzung erleidet, bei der das freie Brom allmählich in Bromwasserstoffsäure übergeht. Von dieser Lösung wurde in gewissen Intervallen ein gleiches Volumen auf seinen Bromgehalt durch jodometrische Titrierung untersucht, und die Menge des vom Anfang des Versuches bis zum Zeitpunkt der Titrierung in Verbindung getretenen Broms bestimmt. Über das Resultat dieser Versuche habe ich in meiner ersten Publikation über „idiochemische Induktion" in Lieb. Ann. berichtet. Dieselben sind in die dritte Abhandlung über Photochemische Untersuchungen von R. Bunsen und H. Roscoe in Pogg. Ann. **100**, 510 (Gesammelte Abhandlungen von Robert Bunsen 3, 83) aufgenommen worden. Mein Anteil an der Arbeit war natürlich nur ein rein mechanischer, und die veröffentlichte Notiz gab nur die von Bunsen mir mitgeteilten Gedanken wieder.

In dem Bunsenschen Laboratorium herrschte damals ein reges Treiben, welches hauptsächlich von den älteren Praktikanten ausging, die von allen Seiten herzuströmten, um den Unterricht des Meisters zu genießen. Roscoe, Lothar Meyer, Pebal, Schischkoff, Lieben, Beilstein, Frapolli, Pavesi, Filipuzzi und viele andere bildeten einen höchst anregenden Verkehr für den jungen Anfänger, während Bunsen selbst sich nur mit einigen Auserwählten beschäftigte und den jüngeren Praktikanten nur mit Rat und Tat bei der Ausführung von analytischen Arbeiten behilflich war. So erklärt es sich, daß der Anstoß zu meinen weiteren Arbeiten nicht von Bunsen, sondern von Pebal und Schischkoff ausging. Pebal kam eines Tages an meinen Arbeitsplatz und sagte mir, Bunsen habe ihm den Auftrag gegeben, zu untersuchen, ob die auf verschiedenem Wege dargestellten Methylchlorüre identisch wären oder nicht. Der Gegenstand interessiere ihn aber nicht, und er wäre bereit, mir diese Arbeit zu überlassen. Mit Freuden ergriff ich diese Gelegenheit, etwas Selbständiges auszuführen und verwandte den größten Teil meines zweiten chemischen Semesters

zu dieser Untersuchung, deren Resultat in Lieb. Ann. **103**, 181 [1857] niedergelegt wurde.

Diese Frage, deren Beantwortung später zu einem Fundamentalsatz der organischen Chemie geworden ist, hatte damals ein aktuelles Interesse, weil Pierre gefunden hatte, daß das aus Holzgeist und Bromphosphor erhaltene Brommethyl bei + 13° siedet, während Bunsen angibt, daß das durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurer Kakodylsäure dargestellte sich erst bei — 17° verdichtet. Da man damals das Methan als Methylwasserstoff betrachtete und annahm, daß das eine Wasserstoffatom eine andere Rolle spielt als die drei anderen, hatte Gerhardt daraus den Schluß gezogen, daß das Bunsensche Brommethyl im Radikal bromiert, während das Pierresche das wirkliche Methylbromür sei. Der Plan war, die Frage nach der Identität durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten zu beantworten, der Erfolg war aber durchaus nicht gesichert, da die Beimengung schon einer geringen Menge eines anderen Gases ein unrichtiges Resultat geben mußte. So erhielt ich auch in der Tat bei dem mit Holzgeist und Salzsäure dargestellten Chlormethyl einen Absorptionskoeffizienten, der verschieden von dem des nach Bunsen durch Erhitzen der salzsauren Kakodylsäure gewonnenen war.

Groß war daher meine Freude, als ich an einem kalten Wintertage beim Betreten des Gaszimmers in dem zum Aufbewahren des Chlormethyls aus Kakodylsäure dienenden Eudiometer Kristalle erblickte, obgleich die Temperatur des Zimmers einige Grade über 0° betrug. Ich erkannte diese Kristalle als ein Hydrat und war nun imstande, das Methylchlorür aus Holzgeist vom beigemengten Methyläther zu trennen, was wegen des gleichen Siedepunktes der beiden Substanzen durch Verdichtung und Fraktionierung nicht möglich ist. Ich schloß daraus, daß das nach den beiden erwähnten Methoden dargestellte Chlormethyl identisch, aber verschieden von dem durch Chlorierung des Methans erhaltenen sei, weil ich bei letzterem einen 50 mal geringeren Absorptionskoeffizienten fand. Berthelot hat dann kurze Zeit darauf in Lieb. Ann. **105**, 242 gezeigt, daß man durch Absorption des Chlormethyls aus dem Einwirkungsprodukt von Chlor auf Grubengas mittelst Eisessig dasselbe Methylchlorür erhalten kann wie aus Holzgeist.

Als diese Arbeit abgeschlossen war, befand ich mich im Besitze einer großen Flasche mit Kakodylsäure, die ich nur für den eben erwähnten Zweck dargestellt hatte, und fragte eines Tages Schischkoff, was ich damit anfangen solle. Dieser erwiderte mir, „es ist jetzt Mode, alles mit Fünffachchlorphosphor zu behandeln". Ich folgte dem Rat und erblickte im Reagensrohr unter dem Mikroskop Kristalle, die mir unbekannt waren. Alle Versuche, diese Kristalle wieder zu erhalten, scheiterten indessen, und das Wintersemester ging zu Ende, ohne daß ich irgend ein Resultat erzielte. Ich verließ das Bunsensche Laboratorium und trat in das Kekulésche Privatlaboratorium ein. August

Kekulé hatte sich kurz vorher in Heidelberg als Privatdozent habilitiert und erzählte mir bei einem Spaziergang, er habe bei dem Mehlhändler Goes in der westlichen Hauptstraße, gegenüber dem Darmstädter Hof, eine Wohnung gemietet, um dort ein Privatlaboratorium einzurichten. Halb im Scherz sagte ich: „dann werde ich Ihr erster Praktikant sein". Aus dem Scherz wurde aber Ernst, und hiermit trat ein entscheidender Wendepunkt in meinem Leben ein. Im Bunsenschen Laboratorium hatte ich zwar analysieren gelernt und mir die gasometrischen Methoden angeeignet, in bezug auf die reine Chemie hatte ich aber wenig profitiert. Bunsen hatte jedes Interesse für die organische Chemie verloren und kümmerte sich deshalb auch nicht um meine Arbeiten über die Kakodylsäure. So erklärt es sich auch, daß die moderne organische Chemie, welche ihren Ursprung in Frankreich und England hat, und von dort durch Kekulé, wie seinerzeit die Chemie von Gay-Lussac durch Liebig, nach Deutschland importiert worden ist, ohne Schutz und Schirm in unserem Vaterlande geblieben ist. Bunsen ließ Kekulé ruhig ziehen, als er $1^1/_2$ Jahre später von Stas nach Gent berufen wurde.

Im Frühjahr 1857 begann ich in Kekulés Laboratorium meine Versuche über die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Kakodylsäure fortzusetzen, konnte aber die beim ersten Versuch erhaltenen Kristalle nicht wieder bekommen. Es waren zwar Anzeichen vorhanden, daß sich ein neuer Körper bildete, derselbe verschwand aber immer wieder unter Hinterlassung eines die Augen sehr stark reizenden Öles. Infolgedessen versuchte ich die Reaktion durch Aufgießen von Äther zu mildern und überließ das Gemisch während der Pfingstferien sich selbst. Als ich das Laboratorium wieder betrat, erblickte ich in dem Gefäß prachtvolle Kristalle des so lange vergeblich gesuchten Körpers, des Kakodyltrichlorids. Nun war es ein leichtes, die Arbeit zu Ende zu führen.

Das Kekulésche Laboratorium war äußerst primitiver Natur. Es bestand aus einem einfenstrigen Zimmer mit zwei Arbeitstischen und ohne jeglichen Abzug, als Stinkzimmer diente eine daranstoßende Küche, deren Kamin häufig sehr mangelhaft zog, so daß das Arbeiten mit flüchtigen Kakodylverbindungen mit Gefahren für Gesundheit und Leben verbunden war. Eines Tages fand mich Kekulé halb bewußtlos und außerstande, um Hilfe zu rufen, mit stark geschwollenem Gesicht; ich hatte eben das Arsenmonomethylchlorid entdeckt und ohne Ahnung von seinen furchtbaren Eigenschaften, kräftig daran gerochen. Es war mir daher von großem Wert, daß Dr. Erlenmeyer, welcher sich in der Karpfengasse ebenfalls ein Privatlaboratorium eingerichtet hatte, mir erlaubte, in einem zum Laboratorium umgewandelten Schuppen Kakodyl im größeren Maßstabe darzustellen. Erlenmeyer, der nach Heidelberg gekommen war, um sich der akademischen Laufbahn zu widmen, war 10 Jahre älter als ich, ließ mich aber den Altersunterschied nicht

fühlen, so daß sich ein fast kameradschaftliches Verhältnis entwickelte, das uns nach dem Wiederzusammentreffen in München bis zu seinem Wegzuge von dort verband. Ebenso genoß ich auch den anregenden Verkehr von Butlerow, der ein häufiger und gern gesehener Gast in unserem Laboratorium war.

Als die Arbeit über Arsenmethylverbindungen beendet war, kehrte ich Ostern 1858 nach Berlin zurück, um sie als Doktordissertation einzureichen. Dort wurde ich von den Vertretern des Faches ziemlich kühl empfangen, und meine Dissertation, auf die ich ein Recht hatte stolz zu sein, da sie, aus meiner Initiative entsprungen, ganz selbständig von mir ausgeführt war, als eine nur mittelmäßige Leistung hingestellt, so daß ich von Mitscherlich, Heinrich Rose und dem Physiker Gustav Magnus, der mir sonst immer ein fast väterliches Wohlwollen gezeigt, mehr Vorwürfe einerntete als Lob. Aus alle dem ging hervor, daß die Berliner Chemiker meine Arbeit nicht verstanden und nicht recht wußten, was sie aus mir machen sollten. Das Ergebnis des mündlichen Examens war denn auch ein mäßiges, ich mußte froh sein, daß ich noch die zweite Note erhielt. Nach Heidelberg zurückgekehrt, erfuhr ich zu meinem Leidwesen, daß Kekulé einen Ruf nach Gent erhalten, wohin ich ihm im Winter 1858/59 folgte. Auf der Hinreise besuchte ich meine Schwester Emma, deren Gatte, der später berühmt gewordene Philologe Otto Ribbeck, damals in Elberfeld Gymnasialprofessor war. Bei ihr lernte ich den Fabrikbesitzer Adolf Schlieper kennen, der in der Mitte der 40er Jahre Schüler von Liebig gewesen und seine Arbeit über die Harnsäure fortgesetzt hatte. Schlieper übergab mir ein kleines Kästchen, in dem sich die Reste seiner Präparate aus der Harnsäuregruppe, sowie etwas von dem Einwirkungsprodukt von Cyankalium auf Pikrinsäure befanden, mit der Aufforderung, die darin enthaltenen Substanzen einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen. Von Harnsäurepräparaten befanden sich darin ganz kleine Mengen von Hydurilsäure, Dilitursäure und Pseudoharnsäure. Dieses Kästchen ist die Veranlassung zu meinen Arbeiten über Harnsäure und Indigo gewesen.

In Gent angelangt, fing ich damit an, mich auf dem Gebiet der organischen Chemie etwas umzusehen, da ich mich bis dahin fast ausschließlich nur mit dem Kakodyl beschäftigt hatte. Das Jahr, welches ich dort zugebracht habe, — der Sommer 1859 ging mir wegen der Mobilmachung gegen Frankreich größtenteils verloren — wurde außerdem zu einigen kleineren Arbeiten benutzt. Ich beendete eine schon in Heidelberg angefangene Arbeit über Allophansäureester und machte mich dann über den Inhalt des Schlieperschen Kästchens her und untersuchte zunächst das Produkt der Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure, welches ich pikrocyaminsaures Kali nannte. Da diese Abhandlung in französischer Sprache in den Berichten der belgischen Akademie der Wissenschaften erschienen ist, und Hlasiwetz gleich-

zeitig in Lieb. Ann. über denselben Gegenstand und mit demselben Resultat eine Veröffentlichung gemacht hat, ist der von ihm gewählte, weniger passende Name „isopurpursaures Kali" in Deutschland doch populär geworden. Dann wandte ich mich den Harnsäurepräparaten zu und veröffentlichte mit Schlieper gemeinsam in den Berichten der belgischen Akademie eine Notiz über Pseudoharnsäure. Ich versuchte schon damals daraus durch Behandlung mit Säuren unter Wasserabspaltung Harnsäure künstlich darzustellen, gelangte aber nicht zum Ziele, weil ich, wie Emil Fischers schöne Arbeiten gezeigt, zu konzentrierte Säuren anwandte. Auch meine späteren, mit Nencki in Berlin zum gleichen Zweck angestellten Versuche, mit dem schwefelhaltigen Analogon der Pseudoharnsäure durch Schwefelwasserstoffabspaltung die Synthese zu bewirken, schlugen fehl.

Im Frühjahr 1860 kehrte ich von Gent in meine Heimat zurück und habilitierte mich im Mai als Privatdozent mit einem Vortrag über Harnsäure. Nun war ich zwar Privatdozent, wußte aber nicht, was ich mit dieser neuen Würde anfangen sollte, da es damals in Berlin kein Universitätslaboratorium gab, und meine Mittel es mir nicht erlaubten, ein Privatlaboratorium einzurichten. Da begegnete mir eines Tages der Physiker Dove und teilte mir mit, daß an dem Gewerbe-Institut in der Klosterstraße — dem Vorläufer der jetzigen technischen Hochschule — eine Lehrerstelle für organische Chemie eingerichtet werden sollte, weil Professor Rammelsberg diesen Zweig unserer Wissenschaft vollständig vernachlässigte. Meine Bewerbung war von Erfolg gekrönt, ich wurde am 1. Oktober 1860 zum Lehrer an dem unter Nottebohms Direktion stehenden Gewerbe-Institut angestellt. Äußerlich war diese Stellung keineswegs glänzend; vierteljährliche Kündigung, 1800 M. ohne Nebeneinnahmen, die ich außerdem anfangs zur Hälfte an den unbesoldeten Assistenten abgeben mußte, war selbst in der damaligen Zeit nicht viel; diesen Mangel ersetzte mir aber der Umstand, daß mir durch das Wohlwollen des Direktors ein geräumiges Laboratorium eingerichtet wurde, in dem ich 12 Jahre tätig gewesen bin.

Die nächsten 3 Jahre waren der Untersuchung der Harnsäure gewidmet, wobei mich die Herren Damm, Deichsel; Herzog und Heintzel auf das eifrigste unterstützt haben. Diese Arbeit betrachte ich als den Abschluß meiner Lehrjahre, und deshalb möchte ich an dieser Stelle einen Rückblick auf meine wissenschaftliche Entwickelung und namentlich auf mein Verhältnis zu meinem Lehrer Kekulé werfen. Obgleich ich bei meinem Eintritt in sein Laboratorium nur analysieren gelernt, reichten meine in der Knabenzeit erworbenen Kenntnisse doch aus, um selbständig experimentieren zu können. Dagegen waren meine theoretischen Kenntnisse sehr mangelhaft und gingen nicht über den Horizont der damaligen Auflage des Graham-Otto hinaus, den ich schon auf der Schule eifrig studiert hatte. In dieser Beziehung ging

mir in seinen Vorlesungen und im Verkehr mit ihm eine neue Welt auf. Die jüngeren Chemiker können sich aus der Literatur keine genügende Vorstellung von dem Einfluß machen, den der junge Kekulé auf seine Zeitgenossen ausgeübt hat. Sein Lehrbuch, in dem er häufig seinen eigenen Ansichten wieder untreu geworden, gibt davon nur unvollkommene Kunde. Ganz anders waren seine Vorlesungen. Hingerissen von dem logischen Zusammenhang der neuen Lehre, welche später Strukturchemie getauft worden ist, ließ er vor seinen begeisterten Zuhörern das Gebäude der theoretischen Chemie erstehen, in dem wir noch heute wohnen. Und wenn auch der fundamentale Gedanke, die Typen durch die Wertigkeit der Atome zu deuten, von Williamson ausgegangen, und wenn auch Cowper gleichzeitig die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ausgesprochen, so bleibt ihm doch der Ruhm, ein einheitliches System der organischen Chemie begründet und mit der Begeisterung eines Propheten der Welt verkündet zu haben.

Man versetze sich nun in meine Lage. 21 Jahre alt, im dritten chemischen Semester in diese neue Lehre eingeführt, erschien sie mir fertiger als sie war. Die Konsequenzen derselben zu ziehen gebührte ihrem Begründer, dessen glänzende Persönlichkeit alles neben ihm in den Schatten stellte. Da konnte ich nicht mittun, ich hatte kein Interesse daran, die Lehren meines Meisters auf ihre Richtigkeit zu prüfen, sondern vergrub mich in Erinnerung an die seligen Stunden meiner Knabenzeit in abgelegene Gebiete, die ich nach Art der alten Empiriker, aber ausgerüstet mit modernen Waffen, durchstreifte. So wurde ich zu dem, was ich heute noch bin.

Was meine persönlichen Erlebnisse in Berlin betrifft, so versuchte ich im Sommer 1864 meine Stellung als Privatdozent an der Universität zu benutzen, um für Studierende derselben eine Vorlesung über unorganische Chemie nach modernen Prinzipien zu halten. E. Mitscherlich war im Jahre 1863 und Heinrich Rose kurz darauf, zu Anfang des Jahres 1864, gestorben und ihr Nachfolger A. W. Hofmann siedelte erst im Jahre 1865 von London nach Berlin über, so daß chemische Vorlesungen nur von 3 Dozenten, Sonnenschein, Schneider und Alexander Mitscherlich, gelesen wurden, und ich daher begründete Hoffnung hatte, Zuhörer zu erhalten. Ich erhielt auf meinen Antrag vom Akademischen Senat die Erlaubnis, Roses Hörsaal zu benutzen, engagierte einen Assistenten und schaffte aus eigenen Mitteln die nötigen Apparate und Utensilien an, aber die Uhr schlug halb, und kein Zuhörer erschien. Dieser Enttäuschung folgte im nächsten Jahre eine noch größere. Als Kolbe 1865 von Marburg nach Leipzig übersiedelte, fragte der Dekan der Fakultät bei mir an, ob ich sein Nachfolger werden wollte. Mit Freuden sagte ich ja, bekam aber schon am nächsten Tage ein Telegramm des Inhalts, der Kurfürst habe über die Köpfe der Minister hinweg den ersten Assistenten von Bunsen, Carius, zum Professor gemacht.

Inzwischen war auch der verwaiste Lehrstuhl der Chemie an der Universität besetzt worden, indem A. W. Hofmann anfangs Mai nach Berlin übersiedelte, welcher mit der ihm eigenen Energie an die Lösung der ihm gestellten Aufgabe ging. Schon wenige Tage nach seiner Ankunft, am 15. Mai 1865, wurde der erste Spatenstich zu dem neuen Institut getan, wie ich Volhards Lebensbild entnehme, und schon am 6. Juli hielt er seine Antrittsrede in der Berliner Akademie der Wissenschaften. Als ein glückliches Omen erschien mir, daß mein Vater in derselben Sitzung zum Ehrenmitglied der Akademie gewählt wurde. Für mich war die Berufung Hofmanns in der Tat auch ein erfreuliches Ereignis, da ich jetzt doch nicht mehr ganz allein stand und nicht mehr ausschließlich auf den Verkehr mit meinen eigenen Praktikanten angewiesen war. Hofmann zeigte sich mir gegenüber auch wohlwollend, indem er im Jahre 1866 meine Beförderung zum unbesoldeten Extraordinarius bewirkte.

Vor allem mußten wir ihm aber für die Gründung der Deutschen chemischen Gesellschaft dankbar sein. Unter den jüngeren Chemikern Berlins hatten sich zwar schon Bestrebungen gezeigt, Vereine zu bilden, aber es war erst Hofmann, der diesen Gedanken zur Wirklichkeit werden ließ, indem er die Deutsche chemische Gesellschaft nach dem Vorbilde der Chemical Society zu London gründete. Wichelhaus und Volhard haben im 25. und 35. Bande der Berichte die Verdienste Hofmanns um diese Gesellschaft in so beredter Weise geschildert, daß ich an dieser Stelle nur von ihrem anregenden Einfluß auf das wissenschaftliche Leben in meinem Laboratorium berichten möchte. Alle älteren Praktikanten wurden Mitglieder, erschienen regelmäßig in den Sitzungen und trugen ganz besonders zu den lebhaften, wissenschaftlichen Diskussionen bei, welche uns die Sitzungsabende lieb und wert machten. Dabei kamen auch die geselligen Beziehungen in den Nachsitzungen, an die ich mich noch mit Vergnügen erinnere, nicht zu kurz.

1870 erhielt ich einen Ruf als Nachfolger von Werther an die Universität Königsberg. Da das dortige Laboratorium mir als ungesund geschildert wurde, schrieb ich im Einverständnis mit dem damaligen mir sehr wohlgesinnten Direktor der zur Gewerbe-Akademie beförderten Anstalt, Reuleaux, ich zöge vor, in Berlin zu bleiben, bäte aber nach 10jähriger, erfolgreicher Tätigkeit, mich fest anzustellen und mir eine kleine Zulage zu meinem kärglichen Gehalt zu geben. Die Antwort lautete schroff ablehnend. Trotzdem blieb ich in Berlin. Eine Entschuldigung irgend welcher Art für diese brüske Behandlung ging mir nicht zu, indessen schien man an hoher Stelle doch einzusehen, daß man gegen den auf vierteljährliche Kündigung angestellten Lehrer, in dessen Laboratorium Graebe und Liebermann vor 2 Jahren das künstliche Alizarin entdeckt hatten, wohl etwas zu weit gegangen war. Ich erhielt gewissermaßen zur Entschädigung, allerdings auch noch aus einem anderen Grunde, eine Stelle als Mitglied der Technischen Depu-

tation für Gewerbe. Diese Behörde hatte nämlich infolge der Unachtsamkeit eines Mitgliedes das Patent für das künstliche Alizarin versagt, weil Strecker dies schon vor einem Jahre gefunden habe. Der Irrtum war dadurch entstanden, daß das betreffende Mitglied ein gebundenes Exemplar des Streckerschen Lehrbuches mit der auf dem Titel befindlichen Jahreszahl 1868 in die Sitzung gebracht hatte, während die das Alizarin enthaltende Lieferung erst im Jahre 1869 erschienen war. Gegen derartige Irrtümer sollte ich die Deputation schützen. In demselben Jahre wurde ich auch zum Lehrer der Chemie an der Kriegsakademie befördert, was mir in pekuniärer Beziehung sehr angenehm war, da ich mich im Jahre 1868 mit einer Tochter des Geheimrats Bendemann verheiratet und von ihr ein Töchterchen, die jetzige Frau Professor Piloty, geschenkt erhalten hatte. Für meine Kräfte war aber diese Häufung von Stellen zu viel, und es war daher für mich ein in jeder Beziehung glückliches Ereignis, als im Winter 1872 der Freiherr von Roggenbach in meiner Wohnung erschien, um mich nach Straßburg zu berufen. Kurz vorher waren übrigens mit mir Verhandlungen angeknüpft worden, welche meiner wissenschaftlichen Tätigkeit vermutlich eine andere Richtung gegeben haben würden, wenn sie in Erfüllung gegangen wären. Der berühmte Kliniker Frerichs, welcher seit seinen Arbeiten im Wöhlerschen Laboratorium eine Vorliebe für chemische Forschung hatte, wollte in der medizinischen Fakultät der Universität Berlin eine chemische Professur errichten, die von einem reinen Chemiker besetzt werden sollte. Seine Absicht war nicht, an allen Universitäten derartige Professuren einzuführen, sondern nur in Berlin, damit diejenigen Mediziner, welche sich physiologisch-chemischen Studien widmen wollten, wenigstens in der Hauptstadt eine dazu geeignete Anleitung fänden. Der Minister von Mühler hatte seine Einwilligung gegeben, und ich wäre vielleicht trotz des Widerspruchs der Fakultät, welche es unerhört fand, daß ein nicht anatomisch geschulter Forscher in die medizinische Fakultät eintreten sollte, Professor in dieser Fakultät geworden, wenn nicht der Sturz des Ministers allen weiteren Plänen ein Ende bereitet hätte. Jetzt, nach mehr als 30 Jahren, sieht man, daß Frerichs seiner Zeit weit voraus war, und kann bedauern, daß es ihm nicht vergönnt war, zu erleben, wie Emil Fischer, wenn auch als Mitglied der Schwesterfakultät, seinen Traum in Erfüllung gebracht hat.

Für alle Schwierigkeiten, denen ich auf meiner akademischen Laufbahn begegnete, entschädigte mich reichlich das Gedeihen des Laboratoriums. Der Anfang war allerdings auch nicht sehr ermutigend. Die Studierenden des Gewerbe-Institutes besuchten zwar die Vorlesung, kamen aber nicht in das Laboratorium, und erst nach langem Harren erschien der erste Praktikant in der Person von Max Berend, den mir aber nicht mein Ruf als Chemiker, sondern die Empfehlung des mir durch seine Verbindung mit dem Kuglerschen Hause nahestehenden

Dichters Paul Heyse zugeführt hatte. Als das Eis einmal gebrochen war, füllte sich das Laboratorium allmählich. C. Liebermann, der im Herbst 1863 in dasselbe eintrat, schildert den Eindruck, den es auf ihn gemacht, folgendermaßen:

„Als ich in das Laboratorium eintrat, fand ich es schon seit mehreren Semestern in voller Tätigkeit. Es machte mir nach 2 bei Bunsen und 4 bei Sonnenschein verbrachten Semestern einen vornehmen und behaglichen, um nicht zu sagen eleganten Eindruck. Heutigen Ansprüchen gegenüber waren die Räume, welche aus 2 für je 10 Praktikanten berechneten Arbeitssälen, einem Privatlaboratorium für den Dozenten und einem Wagezimmer bestanden, recht beschränkt, dafür waren sie aber hoch, lichtreich und mit gut ziehenden Digestorien versehen, welche, von Baeyer konstruiert, heute noch als Muster dienen."

Berend untersuchte zuerst auf meine Veranlassung die Einwirkung von Brom auf den vollständig geschwefelten Kohlensäureäther und die wasserentziehende Wirkung des Harnstoffs auf ameisensaures Ammoniak. Dann ließ ich ihn die Einwirkung von Jod auf Acetylensilber studieren, welche interessante Ergebnisse lieferte, so daß er mit dieser Arbeit an der Berliner Universität den Doktorgrad erwerben konnte. Er war der erste Doktor aus meinem Laboratorium. Liebermann hat dann später im Anschluß daran die Allylenverbindungen untersucht und bei dieser Gelegenheit den Propargyläther entdeckt. Zu gleicher Zeit wurde eine ganze Reihe von Untersuchungen über ungesättigte Säuren ausgeführt: Burg, Overbeck über die Ölsäure, Haussknecht über die Erukasäure, Schröder über Palmitolsäure, Süssenguth über die Leinölsäure, Jaffé über die Angelikasäure, und Ascher über die Reduktion der Angelikasäure zu Baldriansäure.

Ein großes Ereignis für das Laboratorium war der Eintritt von C. Graebe, der schon eine sehr mannigfaltige Ausbildung als Chemiker genossen hatte. Nach Absolvierung des Polytechnikums in Karlsruhe war er 1860 in das Bunsensche Laboratorium eingetreten, das er nach seiner im Jahre 1862 erfolgten Promotion für ein Semester verließ, um bei Kolbe in Marburg zu arbeiten. Darauf kehrte er nach Heidelberg zurück, versah während 3 Semestern die Stelle eines Vorlesungsassistenten bei Bunsen, und wollte nun der Wissenschaft Valet sagen, um sich der Technik zu widmen. Indessen wurde ihm dieser Entschluß bald leid, der schädliche Einfluß, den das Einatmen von Anilindämpfen auf seine Gesundheit ausübte, bewog ihn schon im Herbst 1864, seine Stelle in den Höchster Farbwerken aufzugeben und im Frühjahr 1865 in das Erlenmeyersche Privatlaboratorium in Heidelberg einzutreten, wo er seine erste selbständige Arbeit über Methylsalicylsäure ausführte. Im Herbst 1865 kam er zu mir und wurde nach einem halben Jahre Unterrichtsassistent. Nur 6 Jahre jünger als ich und viel erfahrener in dem praktischen Teil unserer Wissenschaft, ergänzte er meinen

Laboratoriumsunterricht in der glücklichsten Weise, indem er ganz auf meine Intentionen einging. Diese bestanden darin, daß nicht schulmäßig unterrichtet, sondern kameradschaftlich gearbeitet wurde. Jeder unterrichtete jeden in dem, was er besser wußte, und so bildete sich allmählich ein freundschaftliches Zusammenwirken aus, das anfangs den Neueintretenden befremdete, wie aus der weiter unten folgenden Schilderung der Straßburger Zeit aus Emil Fischers Feder hervorgeht, das aber die trefflichsten Früchte gezeitigt hat.

Graebe war nur 4 Jahre bei mir. Seine Leistungen in dieser kurzen Zeit und bei seinem jugendlichen Alter waren geradezu Erstaunen erregend und sind noch heute in Aller Gedächtnis. Von der Untersuchung der Chinasäure ausgehend, wurde seine Aufmerksamkeit auf das Chinon gelenkt, dem er zuerst einen der wichtigsten Plätze unter den organischen Verbindungen angewiesen hat. Dem Studium des Chinons verdanken seine späteren Arbeiten über Naphtalin, Anthracen und Alizarin ihre Entstehung. Von dem Gedanken ausgehend, daß im Alizarin eine Chinongruppe enthalten sein müsse, faßte er den Plan zur Untersuchung desselben und verband sich zu diesem Zwecke mit Liebermann, der. 1867 aus der Technik in das Laboratorium zurückgekehrt, die gleiche Absicht hatte. Dank der von mir aufgefundenen Methode, aromatische Verbindungen durch Glühen mit Zinkstaub zu reduzieren, gelang es ihnen, aus dem Alizarin die Muttersubstanz — das Anthracen — darzustellen. Aus diesem Kohlenwasserstoff bereiteten sie wieder rückwärts den Farbstoff und begründeten so die für Deutschlands Industrie so wichtig gewordene Darstellung des künstlichen Krapprots.

Graebe habilitierte sich zu Beginn des Jahres 1869 als Privatdozent an der Universität Leipzig, blieb aber, um die mit Liebermann angefangenen Arbeiten beendigen zu können, noch während des Sommersemesters in Berlin. Im Herbst 1869 siedelte er nach Leipzig über, während Liebermann sein Nachfolger als Unterrichtsassistent wurde. Als ich im Frühjahr 1872 nach Straßburg berufen wurde, erhielt Liebermann meine Stelle, die er noch heute an der zur Hochschule umgewandelten Anstalt, soweit es bei den größeren Verhältnissen möglich ist, nach den erprobten Unterrichtsmethoden des alten kleinen Laboratoriums des Gewerbe-Institutes verwaltet.

2 Semester vor dem Abgang Graebes trat Victor Meyer in das Laboratorium ein. Liebermann gibt folgende Schilderung von dem neuen Praktikanten: „Von Bunsen kommend, dessen Assistent für Mineralwasseranalyse er kurze Zeit gewesen war, trat Victor Meyer im Herbst 1868 in das organische Laboratorium ein. Erst 20jährig, von Frische und Frohsinn strahlend, war er ebenso hochbegabt und durchgebildet wie wissensdurstig und vorwärtsstrebend. Bald war er, wie einer der Lieblinge des Professors, so der des ganzen Laboratoriums. Aber nicht nur würzte er durch heitere Laune das Mittagsmahl, das

die älteren Praktikanten gemeinsam in einer benachbarten Kneipe einnahmen, und durch schönen Gesang die Arbeit im Laboratorium; bald wurde unser Freund den selbständig Arbeitenden auch ein unentbehrliches, lebendiges Nachschlagebuch für die chemische Literatur, die er infolge seines phänomenalen Gedächtnisses vollständig im Kopfe hatte. Schon 1869 veröffentlichte er 2 kleinere Arbeiten über „Trimethylglycerammonium“ und „die Dicarbonsäure des Schwefels“, ging dann noch eine Weile tastend vor, bis er 1870 zu einem durchschlagenden Thema — die Stellungsfragen bei den Bisubstitutionsprodukten des Benzols — gelangte.“ Victor Meyer blieb 3 Jahre in meinem Laboratorium, bis er im Sommer 1871 als a. o. Professor für organische Chemie an das Stuttgarter Polytechnikum berufen wurde.

Zu Ostern 1872 siedelte ich nach Straßburg als ordentlicher Professor und Direktor eines noch zu errichtenden Laboratoriums über. Das erste Sommersemester verstrich mit der Erbauung eines kleinen provisorischen Laboratoriums in dem Garten des noch aus französischer Zeit stammenden pharmazeutischen Institutes neben der alten Akademie, in deren Nebengebäuden ich für meine Person ein Unterkommen fand. Im Herbst begannen die Vorlesungen und Arbeiten im Laboratorium, bei denen mich für den unorganischen Teil der aus Heidelberg berufene frühere Assistent von Bunsen, F. Rose, unterstützte. Im Laboratorium hatte ich nur mit Anfängern zu tun, da der einzige ältere Praktikant, J. Grabowski, der mit aus Berlin gekommen, als mein Privatassistent hinreichend beschäftigt war. Wegen der Kürze der Zeit, die ich in Straßburg zugebracht, erklärt es sich denn auch, daß dort nur Teile meiner eigenen Arbeiten ausgeführt werden konnten. Nur Emil Fischer machte hiervon eine Ausnahme, indem er kurz vor meinem Weggang das Phenylhydrazin in selbständiger Weise entdeckte, welches der erste Schritt auf seiner ruhmreichen Bahn gewesen ist. Von ihm stammt folgende Schilderung des Straßburger Laboratoriums, welche dem Leser ein besseres Bild von den damaligen Verhältnissen geben wird, als ich es zu liefern imstande wäre. Ich habe seine Erzählung mit Erlaubnis des Verfassers daher ohne Kürzung hier eingeschaltet.

Erinnerungen aus der Straßburger Studienzeit. 1872 bis 1875.

Von **Emil Fischer.**

Am Ende des Sommers 1872 hatte ich zusammen mit meinem Vetter Otto Fischer die Universität Bonn verlassen, teils um Abwechselung in unser Studium zu bringen, teils weil uns die Einrichtungen in der analytischen Abteilung des Bonner Laboratoriums nicht ganz befriedigten. Aber die Wahl des neuen Studienortes fiel uns keineswegs leicht. Die vorübergehende Absicht, an die technische Hochschule nach Aachen überzusiedeln, gaben wir nach einem Besuch des betreffenden Laboratoriums auf. Auch eine Verhandlung mit Fresenius blieb ohne Resultat.

Da erschien in der Kölnischen Zeitung, die in unserem elterlichen Hause gelesen wurde, das Vorlesungsverzeichnis der jungen Universität zu Straßburg. Der Name Adolf Baeyer, der uns bereits bekannt war, und die Überzeugung, daß wir in Straßburg willkommene Gäste sein würden, führten uns auf den Gedanken, dorthin zu wandern. Da die praktischen Väter meinten, daß es da auch Gelegenheit zur Erlernung der französischen Sprache gäbe, und daß man außerdem wahrscheinlich ein gutes Glas Wein dort trinke, gewann der Plan eine realere Grundlage. So zogen wir denn Mitte Oktober nach der alten Reichsstadt.

Der Anblick der zum Teil noch in Trümmern liegenden Stadt, das unfreundliche Wesen ihrer Bewohner gegen den Deutschen, die schlimmen Wohnungsverhältnisse und ähnliche Unbequemlichkeiten des Lebens wirkten allerdings auf unsere Phantasie sehr niederdrückend und fast waren wir entschlossen, wieder abzureisen, als ein Besuch im chemischen Institut einen raschen und definitiven Stimmungswechsel hervorbrachte.

Das Laboratorium machte zwar einen provisorischen und keineswegs glänzenden Eindruck, aber wir wurden dort mit einer Herzlichkeit empfangen, die unsere Erwartungen weit übertraf. Ein wohlgenährter, jovial aussehender Herr, der sich als Inspektor Kamps vorstellte, ein vielgewandter Berliner, wußte den Ankömmlingen die Vorteile, die der Unterricht und die Einrichtungen des Instituts darboten, in so überzeugender Weise darzustellen, und verband die Einladung zum Bleiben mit so liebenswürdigen Versprechungen für seine Person und auch für die Herren Professoren, daß wir uns sagten:

Wenn die jedermann als grob bekannten Laboratoriumsdiener schon so entgegenkommend sind, welche Freundlichkeiten werden wir dann erst von seiten der Dozenten erfahren!

Das war ausschlaggebend.

Mit einiger Mühe fanden wir eine halbwegs brauchbare Wohnung und bald auch einen Kreis von Altersgenossen im „Badischen Hof", wo eine große Anzahl von Studenten, jungen Dozenten der Universität und Beamten der deutschen Verwaltungen sich zu einem behaglichen Kreise zusammengeschlossen hatten.

Ende Oktober begann dann der Unterricht, für uns hauptsächlich in der analytischen Abteilung des Laboratoriums, die von dem frisch aus Heidelberg berufenen Professor F. Rose geführt wurde. Mit dem Chef des Institutes kamen wir in der ersten Zeit kaum in Berührung. Umsomehr Zeit widmete uns der Extraordinarius; denn die Zahl der Praktikanten war in diesem zweiten Semester der jungen Universität noch ziemlich bescheiden. Außer uns beiden arbeitete ein älterer elsässischer Herr, ein früherer Oberförster, der durch den Wechsel des politischen Regiments seine Stellung verloren hatte und nun in der Chemie sein Heil suchte. Ferner gab es etwa ein halbes Dutzend elsässischer Apotheker, von denen wir uns aber fern hielten.

Als früherer langjähriger Assistent von Bunsen lehrte Professor Rose die Mineralanalyse ausschließlich nach den erprobten Methoden dieses Großmeisters, und ich erinnere mich sehr deutlich des Gefühls der Erlösung, das über mich kam, als ich im Gegensatz zu den sonst üblichen, zum Teil recht langweiligen Methoden die schnelle und bequeme Arbeitsweise Bunsens kennen lernte. Von der Zeit an habe ich quantitative Analyse mit Lust und Liebe getrieben und ich glaube, daß ich in dem Wintersemester 1872/73 überhaupt die Chemie erst gerne gewonnen habe; denn in Bonn war ich durch die Schwierigkeiten der Analyse häufig so abgeschreckt, daß ich ernstlich daran dachte, zur Physik umzusatteln. Meine Begeisterung für die Mineralanalyse stieg auf den Höhepunkt, als ich zum Schluß des Semesters Gelegenheit erhielt, unter Anleitung von Professor Rose eine von der Kaiserlichen Regierung zu Kolmar gewünschte Analyse einer Mineralquelle in der Nähe von Mühlhausen auszuführen.

Im Sommersemester 1873 traten wir in die organische Abteilung über und kamen nun unter die Leitung von Professor Baeyer. Auch hier war noch keine Überfülle an Praktikanten. Wir trafen dort als ältesten Studierenden des Instituts Emil Jäger aus Barmen, ferner dessen Vetter Julius Weiler, dann zwei gemütliche Österreicher, Othmar Zeidler und Dr. Guido Goldschmiedt, der uns an Kenntnissen weit überlegen war, endlich Dr. Grimm, der mit Professor Baeyer von Berlin gekommen war. Der Unterricht in der organischen Chemie war damals anders wie heutzutage. Die Darstellung von Präparaten war wenig üblich. Präparatenbüchlein oder andere Anleitungen zur Aus-

führung organisch-chemischer Operationen gab es nicht. Bei Beginn der Doktorarbeit war ich deshalb noch niemals in der Lage gewesen, Äther zu destillieren, oder eine Elementaranalyse auszuführen. Alle diese Dinge lernte man gelegentlich von einem Nachbar oder von einem Assistenten, der sie aus Gutmütigkeit oder Freundschaft zeigte. Man fing also direkt mit einer wissenschaftlichen Untersuchung an und so schlug mir Professor Baeyer vor, die von ihm entdeckten beiden isomeren Hexahydromellithsäuren genauer zu studieren. Das wertvolle Rohmaterial, der Honigstein, von dem er einen großen Vorrat besaß, wurde mir zur Verfügung gestellt. Ich habe mich damit 2 Monate geplagt und erinnere mich deutlich der vielen Dummheiten und Unglücksfälle, die dabei passierten. Aber ich war nicht der Einzige, dem es so ging, denn die anderen Studiengenossen stolperten nicht minder oft, und unser Lehrer, der in seinem Berliner Institut eine ganze Reihe älterer gewandter Chemiker unterrichtet hatte, muß damals den Eindruck gehabt haben, daß wir eine besonders ungeschickte Kollektion seien. Bei mir endete die erste Arbeit in der Tat mit einem eklatanten Unglücksfall. Ich hatte wohl $^1/_2$ kg Mellithsäure mit Natriumamalgam reduziert, was damals, wo man noch keine Schüttelapparate besaß, mehrere Wochen in Anspruch nahm. Als ich schließlich mit dem ganzen Vorrat in einer ungeheuren Flasche durch das Laboratorium wanderte, brach ich in dem schlechten Fußboden durch, blieb mit dem Stiefelabsatze hängen und warf meinen teuren Besitz nebst 25 kg Quecksilber auf den Fußboden. Die Hydromellithsäure war verloren und von dem Quecksilber hatte sich mehr als die Hälfte in den zahlreichen Ritzen und Löchern des alten Gebäudes verkrochen. Da kam Professor Baeyer auf den Gedanken, mir ein neues Thema für die Doktorarbeit zu geben. Die Wahl fiel auf das von ihm entdeckte Fluoresceïn und das Phtaleïn des Orcins.

Die übrigen Praktikanten der organischen Abteilung waren sämtlich mit der Untersuchung der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen beschäftigt, deren Bildung Professor Baeyer kurze Zeit vorher, zum Teil in Berlin, zum Teil im Straßburger Laboratorium entdeckt hatte. Unter seiner tatkräftigen Leitung und mächtigen Anregung gingen die Arbeiten ziemlich rasch von statten. Um Kleinigkeiten, zumal um die Ausführung mechanischer Operationen, analytischer Bestimmungen und dergleichen kümmerte er sich allerdings nicht viel, aber wir hatten einen vortrefflichen Ratgeber in seinem sehr geschickten und erfahrenen Privatassistenten Julijan Grabowski, um dessen Freundschaft und Hilfe wir uns mit allen Mitteln bemühten. Unser Kollege Weiler zum Beispiel pflegte ihm geradezu aufzulauern, wenn er zum Mittagessen ging und scheute es nicht, ihm in eine Kneipe zu folgen, die sonst seinem Geschmack wenig zusagte, nur um seinen Rat in chemischen Dingen zu gewinnen. Wir anderen folgten, wenn auch weniger auffallend, seinem Beispiel und

umgingen so die Gefahr, von dem eigentlichen organischen Assistenten unterstützt zu werden, weil wir von seiner vollständigen Unfähigkeit überzeugt waren. Ein anderer recht gut unterrichteter Assistent, Eduard Hepp, war uns leider nicht zugänglich, da er durch die Vorlesungen zu sehr in Anspruch genommen wurde.

In dem kleinen Kreise von älteren Praktikanten bestand ein kollegiales, bald in Freundschaft übergehendes Verhältnis. Am Tage zusammen im Laboratorium und abends zusammen im Wirtshaus bildeten wir eine geschlossene Partei, deren Mitglieder sich gegenseitig mit Rat und Tat und Geld unterstützten und trotz der Ungunst der lokalen Verhältnisse ein fröhliches Studentenleben führten. Zu den oben genannten Herren waren im Sommer 1873 der Russe Hemilian, dann Edmund ter Meer, später Conrad Schraube, F. Fuchs, Ad. Kopp und der Schweizer Nicolaus Gerber hinzugekommen.

Neben der Chemie trieben wir auch mit ziemlich großem Eifer Physik und Mineralogie und beschränkten unsere Studien in diesen Nebenfächern nicht auf den Besuch der Vorlesungen, sondern beteiligten uns auch an den trefflich geleiteten praktischen Übungen in den beiden Instituten. Dazu trug wesentlich die Persönlichkeit der beiden Dozenten bei, denn August Kundt und Paul Groth waren äußerst anregende Lehrer. Besonders die Vorlesung von Kundt steigerte sich durch seine glänzende Experimentierkunst manchmal fast bis zur dramatischen Wirkung. In seinem Praktikum, das Sonnabend nachmittags stattfand, erhielten wir für damalige Zeit eine außerordentlich gute Gelegenheit, uns mit dem Gebrauch physikalischer Instrumente bekannt zu machen. Meine ersten Versuche habe ich unter der Leitung der Assistenten Dr. Röntgen und Exner ausgeführt. Ähnlich ging es in der Mineralogie, denn Groth wußte diesem trockenen Stoff durch seine eindringliche Lehrmethode die besten Seiten zu geben und seine Kristallographie war sowohl nach der mathematischen und physikalischen, wie nach der chemischen Seite hin sehr anregend. Zeitweise wußte er uns so in Beschlag zu nehmen, daß Professor Baeyer über die Vernachlässigung der chemischen Studien Klage führen mußte.

Im Sommersemester 1873 hatte sich die Frequenz des Instituts schon erheblich gesteigert. Die analytische Abteilung war infolge des Zudranges elsässischer Apotheker fast besetzt und auch im organischen Teil ließ sich der baldige Mangel an Platz voraussehen. Infolgedessen war es Professor Baeyer gelungen, eine Erweiterung des Instituts durch Neubau bei den Behörden durchzusetzen. Derselbe wurde mit größter Beschleunigung in dem Garten des pharmaceutischen Instituts aufgeführt, viel geräumiger und zweckmäßiger eingerichtet als die alten Teile und meines Wissens im Frühjahr 1874 in Benutzung genommen. Wir älteren Praktikanten der organischen Abteilung hatten den Vorzug, dorthin übersiedeln zu dürfen. Dazu kamen einige neue Gäste, unter ihnen als würdigster der schon ziemlich bejahrte pfälzische Weinguts-

besitzer Albert Fitz, der einige Zeit später in denselben Räumen seine bekannten Untersuchungen über Spaltpilzgärungen ausführte.

Im Sommersemester 1874 kamen die ersten wissenschaftlichen Arbeiten von Praktikanten zum Abschluß, wie die Publikationen in den Berichten der chemischen Gesellschaft 7, 1180 beweisen. Um diese Zeit begann auch die Creierung von Doktoren bei der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät. Ich selbst gehörte mit zu den ersten Exemplaren, denn ich war, soweit mir erinnerlich ist, der erste Chemiker, der promoviert wurde. Nicht allein für mich, sondern für alle Studiengenossen war es ein wichtiges, viel besprochenes Ereignis, denn es gab bezüglich dieses Examens noch keine Tradition. Man war über die Anforderungen und die Gewohnheiten der Examinatoren ganz im unklaren, und mein Schicksal in der Prüfung, das nicht gerade glänzend war, obschon ich mich ziemlich fleißig vorbereitet hatte, machte mich zum Gegenstand des allgemeinen Interesses. Denn als ich in den drei gewählten Fächern, Chemie, Physik und Mineralogie, leidlich bestanden, eröffnete der Senior der Fakultät, der aus der französischen Zeit noch herstammende angesehene Geologe, Professor Schimper, ein für mich sehr beschämendes Kolloquium über Gletscher. Er folgte dabei einer alten Tradition, wonach jedes Mitglied der Fakultät das Recht hat, den Doktoranden zu prüfen. Seine üblen Erfahrungen mit mir scheinen ihn aber doch bewogen zu haben, seine Gewohnheiten zu ändern, denn keiner von meinen Nachfolgern ist mehr mit dem gefürchteten alten Herrn zusammengestoßen und es hat sich seitdem in Straßburg die deutsche Sitte, daß nur die bestellten Examinatoren in die Prüfung eingreifen, eingebürgert.

Ungefähr gleichzeitig mit mir hat Zeidler aus Wien promoviert. Im Wintersemester folgten dann J. Grabowski, J. Weiler, Otto Fischer, E. Hepp, E. ter Meer, C. Schraube und zum Schluß im Sommer 1875 F. Fuchs und Emil Jäger. Inzwischen waren wieder neue Herren in die organische Abteilung eingetreten, wie der Schweizer C. Jaeger, dann der Pfälzer C. Kimich und Roberto Schiff, der jetzt Professor an der Universität zu Pisa ist. Im Herbst 1874 verließ der Assistent der organischen Abteilung seine Stellung und sie wurde mir übertragen. Ich erhielt dadurch Gelegenheit, meine bisher ziemlich einseitige Ausbildung in der organischen Chemie zu erweitern durch die Anfertigung von Präparaten, die ich durch die Praktikanten ausführen ließ und bei denen ich selbst mithelfen mußte, sobald Schwierigkeiten auftauchten. Diese Tätigkeit hat mich auf die Arbeit über aromatische Hydrazine geführt. Ein Praktikant sollte Diphenol aus Benzidin darstellen und erhielt bei der Diazotierung der Base regelmäßig unerquickliche, schmutzige Produkte. Da ich seiner Geschicklichkeit nicht traute, so wiederholte ich den Versuch selbst und kam auf den Gedanken, daß vielleicht die oxydierende Wirkung der Untersalpetersäure Schuld an diesem Mißerfolge sei. Ich setzte deshalb zur Verhinderung der mut-

maßlichen Oxydation schwefligsaures Natron der Flüssigkeit zu und beobachtete dabei die Bildung eines gelben Niederschlages, der mir und auch Professor Baeyer unerklärlich war. Die Wiederholung des Experimentes mit Diazobenzol gab dann das bekannte, schöne, gelbe Salz, das offenbar etwas bisher unbekanntes war. Seine weitere Bearbeitung führte mich im Frühjahr 1875 zur Auffindung des Phenylhydrazins.

Von den Studiengenossen hatte ein Teil bereits das Institut verlassen, um in die Industrie überzutreten. Der Vetter Otto Fischer war aus Veränderungslust nach Berlin zu Liebermann gegangen. Jüngere Praktikanten hatten die hierdurch entstandenen Lücken rasch wieder ausgefüllt. Wissenschaftlich gearbeitet wurde auf sehr verschiedenartigen Gebieten, die durch die neuen Entdeckungen unseres Lehrers, insbesondere durch die Auffindung des Nitrosodimethylanilins und seiner Verwandlung in Nitrosophenol erschlossen waren. Albert Fitz hatte bereits seine interessanten Gärungsarbeiten begonnen. Kurzum, es herrschte ein frisches Entdeckerleben in dem Institut. Die Phtaleïne, speziell das Eosin, waren inzwischen Gegenstand der industriellen Herstellung geworden und ich erinnere mich noch sehr gut des großen Eindrucks, den uns der Besuch von Heinrich Caro im Sommer 1874 gemacht hatte, wo er das Eosin mitbrachte.

Inzwischen waren wir auch unserem Chef näher getreten. Bei der Besprechung meiner Doktorarbeit hatte ich zuerst sein Haus betreten und war von seiner Frau Gemahlin auf das freundlichste aufgenommen worden. Im letzten Jahre kamen wir dann öfter dort in größerer Zahl zusammen.

Unser heiteres Burschenleben, das durch die eifrige Arbeit im Laboratorium keineswegs gestört war, wurde nur selten von ernsteren Ereignissen unterbrochen. Von letzteren ist mir am deutlichsten im Gedächtnis geblieben das schwere Unglück, welches den Assistenten Grabowski traf, als er in ein brennendes Haus zur Rettung von scheinbar bedrohten Menschenleben eindrang und durch einen herabstürzenden Balken niedergeschlagen wurde. Dank der vortrefflichen Pflege, die er besonders durch die Bemühungen der Frau Professor Baeyer genießen konnte, wurde er zwar wieder hergestellt, blieb aber infolge der schweren Verstümmelung doch ein gebrochener Mann.

Überwiegend aber waren die heiteren Episoden in unserem Leben, die manchmal von unserer Wissenschaft selber herkamen. So wurde Freund ter Meer durch Arbeiten mit Chlorphenol so anrüchig, daß man ihn aus allen Gasthäusern als unausstehlichen Gesellen verwies, daß ihm sogar die Wohnung gekündigt wurde und daß er gewiß in schwere Notdurft geraten wäre, wenn nicht Frau Professor Baeyer ihn für diese kritische Zeit in die Kost genommen hätte. Daß unsere Laboratoriumsmutter ein gutes Teil Tapferkeit besaß, war uns übrigens längst bekannt, denn wir hatten schon einige Monate vorher sie am

Fischertor bewundert, als sie beim Spaziergang ihren kleinen Sohn auf dessen Wunsch auf einen dort angebundenen Esel setzte und dieses boshafte Tier dann sofort anfing, mit der kleinen Last die wütendsten Sprünge auszuführen. Aber ohne fremde Hilfe abzuwarten, schritt die beherzte Mutter auf das wild um sich schlagende Tier zu und nahm ohne ein Wort, ohne eine Äußerung des Schreckens ganz gelassen den brüllenden Jungen wieder herunter, um ebenso ruhig ihren Spaziergang fortzusetzen. Von dieser immer hilfsbereiten lieben Frau haben auch manche von uns noch in späterer Zeit viele herzliche Freundschaft empfangen.

Im Anfang des Sommersemesters 1875 kam in dieses friedliche produktive Laboratoriumsleben eine schwere Beunruhigung durch die Nachricht, daß unser verehrter Lehrer einen Ruf nach München als Nachfolger von Liebig erhalten und angenommen habe. Die Übersiedelung war auf den Herbst desselben Jahres festgesetzt und für niemand von uns blieb ein Zweifel, daß das ganze Nest mit ausfliegen werde. Die Arbeiten wurden in aller Eile bis zur Publikationsfähigkeit abgeschlossen und im August begann der große Auszug. Die einen gingen in die Industrie, die anderen wurden Soldat oder begaben sich auf Reisen; eine kleine Schar, wie Dr. Hepp, Dr. Schraube und ich, beschlossen, dem Chef nach München zu folgen. Dazu gehörten auch der unentbehrliche Inspektor Kamps und der elsässische Diener Carl Gimmig. Ich selbst durfte noch in den Herbstferien im Laboratorium weiter arbeiten, um die Untersuchung des Phenylhydrazins so weit wie möglich zu fördern, und ich wurde sogar während dieser Zeit mit der Aufsicht über das Institut betraut. Aber Mitte September packte auch ich meinen Ranzen und machte mit meinem Vetter, dem Mediziner Ernst Fischer, eine Reise durch Süddeutschland nach Wien, wobei ich als Passant München zuerst kennen lernte und von Professor Baeyer, der schon übergesiedelt war, in die ersten Geheimnisse des dortigen Bierlebens eingeführt wurde.

Für mich bleibt die Straßburger Periode der schönste Teil der Studienzeit und ich glaube, daß alle, die mit mir in gleicher Lage dort gewesen, der altehrwürdigen Reichsstadt und dem heiteren, gemütlichen und doch so arbeits- und erfolgreichen Aufenthalte in dem Baeyerschen Laboratorium eine dauernde, dankbare Erinnerung bewahrt haben.

Im Frühjahr 1875 erhielt ich einen Ruf nach München als Nachfolger von Liebig, der zwei Jahre vorher gestorben war. Unter gewöhnlichen Umständen hätte ich keinen Augenblick gezögert, den Ruf anzunehmen, da Straßburg damals nur 600, München dagegen 1300 Studierende zählte, und außerdem die Stelle als Nachfolger Liebigs ebenso ehrenvoll wie aussichtsreich in bezug auf die Erweiterung des Wirkungskreises war. In politischer Beziehung war es dagegen bedenklich und erschien fast wie eine Fahnenflucht, wenn ein unter glänzenden Bedingungen berufener Professor schon nach drei Jahren die junge Universität wieder verlassen wollte. Später wurde dies freilich anders, aber damals wurde das politische Moment so stark namentlich von meinen nächsten Freunden Kundt und de Bary betont, daß ich nach Berlin reiste und die Entscheidung in die Hand der Reichsbehörde legte. Diese sah die Sache nüchterner an und wollte mich nicht zurückhalten, wenn ich glaubte, mich in München verbessern zu können. Niemand war froher als ich, ich eilte hierher und wurde von dem damaligen Kultusreferenten, Ministerialrat v. Völk, mit offenen Armen empfangen. Man gab mir die besten Versprechungen, die auch gehalten wurden, und so wurde der Grund zu meiner jetzigen Stellung gelegt.

Im Herbst desselben Jahres siedelte ich nach München über und begann zunächst damit, das Wohnhaus von Liebig, sowie das Laboratorium in provisorischer Weise für den Unterricht einzurichten. Viel brauchbares fand ich nicht vor, da Liebig bekanntlich bei seiner im Jahre 1852 erfolgten Berufung sich ausbedungen hatte, daß er vom Laboratoriumsunterricht befreit sein solle. Daß ein Mann, wie Liebig es damals war, eine solche Bedingung stellte, ist begreiflich, unbegreiflich muß es dagegen erscheinen, daß die Regierung nicht für anderweitigen Laboratoriumsunterricht sorgte, und daß dieser Zustand bis zum Jahre 1875 dauern konnte. Für mich war diese Unterlassungssünde dagegen ein großer Vorteil, da ich keine veralteten Einrichtungen vorfand, keinen Studierenden der Chemie und keinen Assistenten. Nur ein außerordentlicher Professor war von Liebigs Zeiten übrig geblieben, Volhard, der ihn in der letzten Zeit in den Vorlesungen vertreten und während des Interregnums das Institut geleitet hatte.

Volhard übernahm die Organisation der unorganischen Abteilung und hat dieselbe so trefflich durchgeführt, daß seine Nachfolger, unter denen Emil Fischer der erste war, nur in seine Fußtapfen zu treten

brauchten. Die von ihm damals verfaßten sogenannten Volhardschen Hefte werden noch heute benutzt und erfreuen sich auch an anderen Lehranstalten großer Beliebtheit.

Der Grundstein zu dem neuen Laboratoriumsgebäude wurde im Juni 1876 gelegt, das schon im Herbst des darauf folgenden Jahres bezogen werden konnte. Außer einem Aufbau über dem großen Hörsaal ist seitdem keine erhebliche bauliche Veränderung vorgenommen worden. Die Beschreibung des Laboratoriums ist von dem Architekten Professor Geul und mir veröffentlicht worden, im Verlage von Th. Ackermann in München.

Die alten, ziemlich beschränkten Räumlichkeiten, sowie das Wohnhaus wurden während des Neubaues zu Unterrichtszwecken verwendet. Volhard übernahm die unorganische, ich die organische Abteilung. In letzterer gab es vorderhand wenig zu tun. Von Straßburg waren Emil Fischer, E. Hepp und C. Schraube, letzterer als mein Privatassistent, mit übergesiedelt, neue Ankömmlinge aber gab es anfangs wenig. Unter den letzteren befand sich der von Berlin zu mir zurückgekehrte Otto Fischer und der von Bonn gekommene W. Koenigs, der mir seit 30 Jahren ein treuer Freund und Berater geblieben ist.

Über die nun folgenden 30 Jahre bin ich leider wegen der Kürze der mir zu Gebote stehenden Zeit nicht imstande, zu berichten, so gern ich es auch tun würde; da fleißig und erfolgreich gearbeitet wurde, und viele Fachgenossen, die später in Wissenschaft und Technik hervorragende Stellungen eingenommen, in das Laboratorium eintraten. Lebhafter, wissenschaftlicher Verkehr führte in vielen Fällen zu herzlicher Freundschaft, und ich weiß, daß ich nicht der Einzige bin, der sich mit Vergnügen an die im Münchener chemischen Laboratorium zugebrachte Zeit erinnert.

Nur ein Ereignis möchte ich aus dieser Periode erwähnen, das mit dem Unterricht im Laboratorium zusammenhängt, nämlich die Gründung des Verbandes der Laboratoriums-Vorstände an deutschen Hochschulen im Jahre 1897. Bis zum Jahre 1890 traten die Studierenden nach Absolvierung des unorganischen Kursus ohne weiteres in die organische Abteilung ein. Dabei zeigten sich in mehreren Fällen so bedenkliche Lücken in den Kenntnissen, daß ich die Zulassung von dem Bestehen eines Examens abhängig machte. Diese Neuerung hatte den Erfolg, die meisten Anorganiker zu verscheuchen, ich ließ mich dadurch aber nicht einschüchtern und hatte schon im nächsten Semester die Genugtuung, daß die Lücken wieder ausgefüllt waren. Die ungenügende Ausbildung in den Elementen, welche ihren Grund in dem Wunsche der Studierenden hat, so bald als möglich zum Doktor promoviert zu werden, trat in beinahe allen Laboratorien zutage und veranlaßte die Industriellen, auf Abhilfe zu sinnen. Obgleich die chemische Industrie eine reine Privatsache ist, kam man auf den Gedanken, ein Staatsexamen für Chemiker einzurichten, das auch sicher eingeführt worden

wäre, wenn ich mich nicht mit aller Macht dagegen gesträubt hätte. Die Agitation gegen das Staatsexamen ging zuerst von Ostwald aus, der hier in München einen öffentlichen Vortrag hielt, in dem er die Schädlichkeit eines solchen auseinandersetzte. Ich schloß mich ihm an, weil ich befürchtete, daß ein Staatsexamen, welches für Studierende der technischen Hochschule und der Universität das gleiche sein sollte, die Studierenden der Universität mit einem Ballast von Memorierstoff beladen würde, welcher das Niveau ihrer wissenschaftlichen Ausbildung herabdrücken müsse. Meine Bemühungen hatten anfangs wenig Aussicht auf Erfolg, da meine Kollegen von den Universitäten einen bemerkenswerten Indifferentismus an den Tag legten, während die von den technischen Hochschulen in dem Staatsexamen ein Mittel sahen, um den chemischen Doktor auf den Rang des medizinischen herabzudrücken. Nichtsdestoweniger lud ich alle Kollegen ein, im September 1897 zur Naturforscherversammlung nach Braunschweig zu kommen und die Frage des Staatsexamens zu erörtern. In Braunschweig erschienen 11 Laboratoriumsvorstände, von denen 7, die technischen Hochschulen angehörten, sich für das Staatsexamen aussprachen. Andererseits gingen sie aber auf meinen Vorschlag ein, an den Universitäten ein Zwischenexamen einzuführen, während an den technischen Hochschulen das Zeugnis auf Grund der schon ohnehin zahlreichen Prüfungen ausgestellt werden sollte. So war wenigstens der eine Zweck erreicht, eine bessere Kontrolle für die Ausbildung der Universitätsstudierenden in den Elementen der unorganischen Chemie zu erzielen, dagegen drohte immer noch die Einführung des Staatsexamens. Diese Gefahr für den Universitätsunterricht wurde indessen beseitigt, als im folgenden Jahre eine auf Veranlassung des Reichsamtes des Innern von dem Reichsgesundheitsamt einberufene Enquetekommission von 50 Mitgliedern, aus Vertretern der Universitäten, technischen Hochschulen, der Industrie und der Regierungsbehörden bestehend, die Einführung eines Staatsexamens für Chemiker mit großer Mehrheit verwarf. Dieser Beschluß hat mit dazu beigetragen, daß den technischen Hochschulen das Promotionsrecht verliehen worden ist, eine Maßregel, die ich mit Freuden begrüßt habe. Seitdem scheint die Agitation für das Staatsexamen aufgehört zu haben, und ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, daß die Kollegen von den technischen Hochschulen das Staatsexamen hauptsächlich als Waffe in dem Kampf um das Promotionsrecht benutzen wollten, denn eigentlich ist ein Staatsexamen für Chemiker, von welcher Seite man es auch betrachten mag, eine ganz unnatürliche Einrichtung. Der Staat hat erstlich nicht die Aufgabe, die Beamten der Privatindustrie auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, und ferner steht die Einführung eines und desselben Examens an Universitäten und technischen Hochschulen im Widerspruch mit dem Charakter dieser Anstalten, da letztere der Praxis, erstere aber der reinen Wissenschaft dienen sollen. Eine andere Frage ist die, ob die Studierenden

der Universität überhaupt für die Technik brauchbar sind. Hierüber sind die Meinungen der Industriellen geteilt, die Erfahrung lehrt indessen, daß die Nachfrage nach rein wissenschaftlich ausgebildeten Chemikern nicht nachläßt. Und da schließlich der unvergleichliche Aufschwung, den die chemische Industrie in Deutschland genommen, in erster Linie dem wissenschaftlichen Sinne unserer Chemiker zu verdanken ist, so sollte man sich vor allen Dingen davor hüten, Änderungen in unserem Unterrichtssystem vorzunehmen, die notwendigerweise zu einer Erniedrigung des Niveaus der wissenschaftlichen Ausbildung führen müßten.

Außer dem Verbandsexamen muß der Studierende in meinem Laboratorium noch eine weitere Prüfung ablegen, bevor ihm ein Thema für eine Doktordissertation gegeben wird. Diese als „Doktorandum" bezeichnete Prüfung erstreckt sich auf analytische, unorganische, organische und theoretische Chemie und hat den Charakter eines Doktorexamens. Bei der Einführung derselben hat mich der Gedanke geleitet, daß der Studierende die für das Doktorexamen im Hauptfache notwendigen Kenntnisse besitzen sollte, ehe er an eine eigene wissenschaftliche Untersuchung geht. Vor Einführung dieser Prüfung hatten nämlich die Studierenden häufig die Gewohnheit, erst nach Beendigung ihrer Doktorarbeit an das Studium zu gehen, was nicht nur widersinnig, sondern auch schädlich ist, weil die schnell aufgenommenen Kenntnisse nach dem Examen ebenso schnell wieder zu verschwinden pflegen.

Meine wissenschaftlichen Arbeiten
in den Jahren 1865 bis 1905.

Da meine wissenschaftlichen Untersuchungen zum großen Teil sehr umfangreicher Natur waren und mich in mehreren Fällen über ein Dezennium beschäftigt haben, ist es mir nicht möglich, sie in streng chronologischer Weise zu schildern. Auch ist es nicht meine Absicht, hier ein Referat über den Inhalt zu geben, es soll nur kurz über die Entstehung und den Zusammenhang der Arbeiten berichtet werden. Eine Ausnahme hiervon habe ich nur in bezug auf meine Rede „Zur Geschichte der Indigo-Synthese", welche in der Festsitzung der deutschen chemischen Gesellschaft bei Gelegenheit der Einweihung des Hofmann-Hauses am 20. Oktober 1900 gehalten wurde, gemacht, weil dieses Thema von allgemeinerem Interesse ist.

Sie ist wegen ihres Umfanges am Schlusse dieses Abschnittes abgedruckt.

Die Beschäftigung mit der Harnsäure hatte meine Aufmerksamkeit auf chemisch-physiologische Probleme gelenkt, und namentlich auf die

Assimilationsvorgänge in der grünen Pflanze. Diesem Gedankengang entsprang die Arbeit über Aceconitsäure und ferner die über die Kondensationsprodukte des Acetons. Die Leichtigkeit, mit der dieser Körper durch Wasseraustritt komplizierte Substanzen liefert, in denen man eine Verkettung der Kohlenstoffatome annehmen muß — die ich Kondensation nannte — schien mir ein passender Weg zu sein, um in dies dunkle Gebiet einzudringen. Meine Gedanken darüber habe ich 1870 in der Abhandlung „Über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gärung“ niedergelegt.

An diese Arbeiten schlossen sich Untersuchungen über Kondensation der Aldehyde mit Phenolen und Kohlenwasserstoffen an, die, in Berlin angefangen, von mir und meinen Schülern in Straßburg und noch in München fortgesetzt worden sind. Der bemerkenswerteste Ausläufer dieser Untersuchungsreihe ist das von Otto Fischer in München entdeckte Bittermandelölgrün. Auch die Entdeckung der Phtalsäurefarbstoffe gehört hierher. Bei Versuchen, eine Kondensation unter Wasserabspaltung zwischen mehreren Molekülen von im Pflanzenkörper vorkommenden Phenolen zu bewirken, wollte ich Phtalsäureanhydrid als Entwässerungsmittel anwenden und schmolz dieses mit Pyrogallussäure zusammen. So wurde das Galleïn entdeckt, dem bald die anderen Phtaleïne nachfolgten.

Eine ähnliche, sehr umfangreiche Gruppe von Untersuchungen ist die über hydroaromatische Verbindungen. Als Kekulé im Jahre 1865 seine Benzolformel entwickelt hatte, kam ich auf den Gedanken, die Richtigkeit derselben durch Reduktion der Phtalsäure zu prüfen, welche sich dabei nach Kekulés Theorie wie Fumarsäure verhalten mußte. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß Natriumamalgam auf Phtalsäure schon in der Kälte einwirkt, gab ich dies Thema dem Praktikanten Born zur weiteren Bearbeitung, der aber damit nicht zustande kam. Anderweitig hinreichend beschäftigt, bat ich Graebe, der durch seine Studien über Chinasäure Interesse für die hydroaromatischen Körper gewonnen hatte, die Sache in die Hand zu nehmen, und so entstand die Abhandlung von Graebe und Born über die Hydrophtalsäure. Noch in demselben Jahre erschien Dr. Scheibler in meinem Laboratorium und brachte mir eine kleine Schachtel mit Honigsteinkristallen zur Untersuchung. Da Wöhler für die Mellithsäure die Formel $C_4H_2O_4$ aufgestellt hatte, erwartete ich, bei der Destillation derselben mit Kalk Acetylen zu bekommen, erhielt aber Benzol und erkannte sie als Benzolhexacarbonsäure. Bei dem Abbau leistete mir die Reduktion mit Natriumamalgam treffliche Dienste, und ich war imstande, die Konstitution aller als Abbauprodukte erhaltenen mehrbasischen Säuren festzustellen. Dagegen habe ich bei der Diskussion des Grundes der Isomerie der beiden erhaltenen Formen der Hexahydromellithsäure die Cistransisomerie nicht erkannt, obgleich ich mit den Kekuléschen Atommodellen die Formeln im Sinne der van 't Hoff-

schen Theorie aufgebaut hatte. Es verhinderte mich daran die von Kekulé herstammende Vorstellung, daß die Valenzen des Kohlenstoffatomes gegenseitig ihren Platz ohne weiteres austauschen können.

Die Angabe von Berthelot, daß Benzol und seine Homologen von Jodwasserstoff in Glieder der Grubengasreihe verwandelt werden, schien mir im Widerspruch mit den Beobachtungen über die Reduktion aromatischer Säuren zu stehen. Um die störende Einwirkung des Jodes zu umgehen, behandelte ich die Kohlenwasserstoffe mit Jodphosphonium, für dessen Darstellung ich eine bequeme Methode auffand.

Eine andere Serie von Untersuchungen betraf basische Substanzen. Im Anschluß an die Entdeckung des Indols untersuchte ich mit Lubavin das Pyrrol und stellte für Pyrrol, Indol und Furfuran (welches Limpricht Tetraphenol genannt hatte) die noch heute gültigen Formeln auf. Darauf beschäftigte ich mich mit der Frage der Entstehung der Alkaloide im Pflanzenkörper und des Dippelschen Öles bei der Destillation tierischer Substanzen. Während das Pyrrol, wie seine Entstehung bei der Destillation des schleimsauren Ammoniaks beweist, als ein Abkömmling des Zuckers betrachtet werden kann, erscheint das Picolin als ein Derivat des Glycerins, da Acroleïnammoniak bei der Destillation Picolin liefert. Andere Aldehydammoniake geben unter diesen Umständen ebenfalls Pyridinderivate, so Acetaldehydammoniak das Aldehydcollidin. So wurde es wahrscheinlich, daß ähnliche Kondensationserscheinungen, wie sie bei dem Aceton beobachtet worden sind, unter Mitwirkung von Ammoniak zu der Bildung von Alkaloiden, z. B. denen der Chinolingruppe, führen. Die Ähnlichkeit der Natur der Destillationsprodukte des Leims mit denen des Acroleïnammoniaks veranlaßte mich, später in Straßburg Versuche über die synthetische Darstellung leimartiger Verbindungen durch Zusammenbringen von Acroleïn mit α-Aminosäuren, z. B. mit Leucin, anzustellen, von denen ich in meinen Vorlesungen öfter gesprochen habe, ohne sie jedoch zu veröffentlichen. Die Untersuchung über Neurin (Cholin) hatte einen zufälligen Ursprung. O. Liebreich, welcher 1866 zum Militärdienst eingezogen wurde, übergab mir eine beträchtliche Quantität menschlicher Gehirne zur Untersuchung. Die Arbeit über das Indischgelb hing mit der Auffindung der Zinkstaubreaktion zusammen, da ich gehofft hatte, auf diesem Wege zu der Muttersubstanz des Euxanthons zu gelangen.

In Straßburg wurden die Untersuchungen über die Mellithsäure, die Kondensation von Aldehyden mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie über die Phtaleïne fortgesetzt. Bei Gelegenheit der letzteren Arbeit fand ich mit Grimm, daß Hydrochinon, mit Phtalsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure behandelt, einen Anthracenabkömmling, das Chinizarin, liefert. H. Caro teilte mir darauf mit, daß Phenol sich ebenso verhält. Die interessanteste Frucht dieser Arbeit, zu der wir uns infolgedessen verbanden, war die Synthese des

Alizarins aus Brenzkatechin und Phtalsäure, sowie die Oxydation des Chinizarins zum Purpurin.

Die Bildung von Nitrosoverbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure hatte meine Aufmerksamkeit schon anfangs der 60er Jahre auf sich gezogen, als ich die Violursäure und das Violantin entdeckte. Ich habe diesen Gegenstand wegen Überhäufung mit anderen Arbeiten aber nicht weiter verfolgt, bis ich im Jahre 1874 durch H. Caro wieder darauf gebracht wurde, der mir ein Präparat von salzsaurem Nitrosodimethylanilin übergab, das er durch Einwirkung von Amylnitrit auf eine salzsaure Lösung von Dimethylanilin erhalten hatte. Ich habe darauf teils allein, teils mit meinen Schülern eine ganze Reihe von Untersuchungen auf diesem Gebiete angestellt, deren Hauptergebnisse die Entdeckung des Nitrosophenols, des Nitrosobenzols in Lösung und des Nitrosonaphtalins gewesen sind. Ferner ist auch die Auffindung des Azophenins zu erwähnen, das ich Kimich zur Untersuchung überließ.

Die ersten 10 Jahre der Münchener Periode widmete ich der Fortsetzung der drei großen Untersuchungsreihen über die Phtaleïne, Kondensationsprodukte und Indigo. Die von H. Caro im Herbst 1873 gemachte Entdeckung des Eosins erleichterte die Untersuchung des Fluoresceïns beträchtlich, da mir durch die Liberalität der Badischen Anilin- und Sodafabrik größere Mengen der Farbstoffe zur Disposition gestellt wurden. In der ersten Abhandlung über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen sind die Phtaleïne noch als symmetrische Verbindungen der Phtalsäure aufgefaßt worden. Dieser Irrtum wurde erst berichtigt, als ich in einer Reihe von Abhandlungen, die zwar unter dem Namen meines Mitarbeiters Hessert erschienen sind, aber von mir herrühren, den Nachweis führte, daß das früher als Aldehyd betrachtete Phtalid ein Lacton ist. Da ein glücklicher Zufall gleichzeitig das Phtalophenon bekannt werden ließ, welches Friedel und Crafts nach ihrer Chloraluminiummethode aus Phtalylchlorür und Benzol dargestellt hatten, konnte ich den Nachweis führen, daß das Phtalophenon ein Lacton ist, welches nach üblichen Methoden in das Dioxyphtalophenon oder Phenolphtaleïn übergeführt werden kann. Hiermit war der Beweis erbracht, daß die Phtalsäurefarbstoffe zu der Triphenylmethangruppe gehören.

Bei der Fortsetzung der Untersuchung der Kondensation von Aldehyden mit Phenolen hatte die Beobachtung, daß Pyrogallussäure mit Furfurol einen chlorophyllähnlichen Farbstoff erzeugt, meine Aufmerksamkeit auf das Furfurol gelenkt. Infolgedessen beschäftigte ich mich etwas mit dieser interessanten Substanz, stellte der Zimtsäure ähnliche Kondensationsprodukte dar und studierte die Substanzen, welche daraus durch Sprengung des Furanringes entstehen. Der oben erwähnte Farbstoff ist wohl die erste Substanz, welche einen Zusammenhang zwischen dem Chlorophyll und der Furangruppe ahnen ließ, und

hat durch die Untersuchungen des leider so früh verstorbenen Nencki erneutes Interesse gewonnen.

Was die Indigoarbeiten und die sich daran anschließenden Untersuchungen betrifft, so verweise ich auf die Abhandlungen. Hier will ich nur erwähnen, daß eine Mitteilung von H. Caro über die Bildung von Indol beim Durchleiten von Äthylanilindämpfen durch glühende Röhren, die ich etwas weiter verfolgt habe, der äußere Anlaß zur Wiederaufnahme der Indigoarbeiten gewesen ist, die ich aus in der Indigorede dargelegten Gründen 8 Jahre lang hatte ruhen lassen.

1885 war ich infolge der angestrengten Tätigkeit auf dem Indigogebiet so ermüdet und hatte eine solche Abneigung, damit weiter zu arbeiten, daß ich nach Abwechslung suchen mußte. Das erste Problem, was ich in Angriff nahm, war die Frage, ob die Fähigkeit des Kohlenstoffs, lange Ketten zu bilden, auch dem reinen Kohlenstoff zukommt, und ob solche Verbindungen, wenn sie existieren, noch ähnliche äußerliche Eigenschaften besitzen, wie die gewöhnlichen, Wasserstoff oder Sauerstoff enthaltenden. Nach Analogie mit dem Acetylen konnten längere Ketten existieren, die an den beiden Enden ein Wasserstoffatom oder andere Gruppen enthalten, es war auch denkbar, daß es trotz der Starrheit des Acetylens möglich sein könnte, in sich geschlossene Systeme von Kohlenstoffatomen von geringerem Umfange als die im Diamanten herzustellen. Solche Formen des Kohlenstoffs sollten farblos, flüchtig wie Campher und entsetzlich explosiv sein. Ich bin nur dazu gekommen, den ersten Teil der Aufgabe zu lösen, und muß das Aufsuchen explosiver Diamanten meinen Nachfolgern überlassen. Die explosiven Eigenschaften der Polyacetylenverbindungen führten dann zur Aufstellung der Spannungstheorie. Diese Theorie ist so bekannt geworden, daß ich mich auf eine kurze Bemerkung beschränken kann. Ich hatte ausgerechnet, daß vom Cyklohexan an eine Spannung eintritt, die mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Ringe wächst. Sachsse hat hiergegen den Einwand gemacht, daß es nicht nötig sei, mit mir anzunehmen, daß die größeren Ringe in einer Ebene liegen. Denkt man sich die durch die Kohlenstoffatome gelegte Fläche verbogen, so kann man stets zu Gebilden gelangen, in denen keine Spannung herrscht. Vom mathematischen Standpunkt aus ist das gewiß richtig, in der Wirklichkeit scheint meine Theorie merkwürdigerweise aber doch zuzutreffen. Woher dies kommt, ist unklar und es scheint mir auch noch nicht an der Zeit zu sein, Hypothesen zur Erklärung dieses Phänomens aufzustellen.

Da die Kostspieligkeit des Materials und die mit der Arbeit verbundene Gefahr die weitere Verfolgung der Polyacetylenverbindungen erschwerte, wandte ich mich der heute noch nicht ganz erledigten Frage nach der Bildung des Acetessigesters zu. Da ich aber gleich zu Anfang auf die synthetische Bildung des Phloroglucintri- — oder wie man heute will — des Phloroglucindicarbonsäureesters stieß, und Claisen kurze Zeit darauf in meinem Laboratorium seine wundervollen

Untersuchungen über den Acetessigester und verwandte Substanzen begann, ließ ich dieses Kapitel fallen.

Die Beschäftigung mit dem Phloroglucin führte dann zur Entdeckung des Trioxims desselben und zur Erkenntnis, daß gewisse Benzolderivate schon durch bloße Umlagerung in Verbindungen der hydroaromatischen Gruppe übergeführt werden können. Der Vergleich des Phloroglucins mit dem Succinylobernsteinsäureäther war nun naheliegend. Der p-Dioxyterephtalsäureäther, welcher seiner gelben Farbe wegen von dem Entdecker Herrmann als eine chinoide Substanz aufgefaßt worden ist, liefert bei der Reduktion einen Dioxydihydroterephtalsäureäther — den Succinylobernsteinsäureäther —, welcher dem Phloroglucin entsprechend die Umlagerung der Enol- in die Ketoform zeigt. Am Beispiel des Succinylobernsteinsäureäthers wurde dann die Unzulässigkeit der Prismaformel für das Benzol nachgewiesen. So trat die Konstitution des Benzols in den Vordergrund des Interesses, deren Ermittelung durch das Studium der Reduktionsprodukte der Phtalsäure, Terephtal- und Isophtalsäure mehrere Jahre gewidmet wurden. Die Hauptergebnisse der Untersuchung habe ich in einer Festrede im Jahre 1890, bei Gelegenheit der Feier, welche Kekulé zu Ehren zum Andenken an die vor 25 Jahren von ihm aufgestellte Benzoltheorie in Berlin abgehalten wurde, zusammengestellt.

Eine andere Frucht der Beschäftigung mit dem Succinylobernsteinsäureäther war die Entdeckung einer ergiebigen Darstellungsmethode des p-Diketohexamethylens, welche zum Chinit, dem Hexahydrobenzol, Dihydrobenzol, Dihydro-p-xylol und Dihydro-p-cymol führte. Die letztere Substanz, welche das erste in durchsichtiger Weise synthetisch gewonnene Terpen war, führte dann zum Studium der Terpengruppe, über welche ich, zum großen Teil gemeinschaftlich mit meinem Assistenten V. Villiger, 25 Abhandlungen veröffentlicht habe. Von den Resultaten dieser großen Untersuchung führe ich an „Cistransisomerie, Bisnitrosoverbindungen, Konstitution des Terpinolens, blaue Nitrosoverbindungen, Eucarvon, Carvestren, Caron, Caronsäure, Caronbisnitrosylsäure, Abbau des Pinens, Überführung der Terpene in Benzolderivate durch erschöpfende Bromierung, ε-Lactone usw.“

Bei Gelegenheit von Versuchen, ringförmige Ketone zu spalten, wurde ich auf die Carosche Säure aufmerksam, welche sich als ein spezifisches Reagens auf Ketone erwies und diese entweder in Superoxyde oder nach Art der Beckmannschen Reaktion in Lactone verwandelt. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte zur hydrolytischen Spaltung des Benzoylsuperoxyds und zur Entdeckung des Benzoylhydroperoxyds, sowie zur Aufklärung des Vorganges bei der Oxydation des Benzaldehyds an der Luft. Die Entdeckung des Äthylhydroperoxyds und des Diäthylperoxyds waren weitere Früchte dieser Arbeit. Daran schloß sich eine Untersuchung über ozonsaures Kali. Alle diese und auch die folgenden Veröffentlichungen wurden in Ge-

meinschaft mit V. Villiger bis zu seinem im Oktober des Jahres 1904 erfolgten Ausscheiden aus dem Laboratorium gemacht.

Die von Collie und Tickle im Jahre 1899 erschienene Abhandlung über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs im Dimethylpyron erregte damals allgemeine Aufmerksamkeit und veranlaßte im Laboratorium lebhafte Diskussionen über die Oxoniumtheorie. Namentlich war es Willstätters Beobachtung, daß unterchlorige Säure mit Trimethylamin nicht das salzsaure Salz des Trimethylaminoxyds gibt, wie man denken sollte, wenn der Sauerstoff als rein zweiwertig angesehen wird, welche mich veranlaßte, sauerstoffhaltige Verbindungen auf ihre Basicität zu prüfen. Die bekannte Erscheinung, daß Ferrocyanwasserstoff durch Äther gefällt wird, führte dazu, diese und ähnliche komplexe Säuren mit den verschiedensten sauerstoffhaltigen Verbindungen zusammenzubringen. Der Erfolg war ein vollständiger, indem Oxoniumsalze in beinahe allen Fällen gebildet wurden. Nur die Peroxyde machten davon eine Ausnahme. Es war damit bewiesen, daß der Sauerstoff, welcher mit 2 Valenzen an andere Elemente gebunden ist, noch basische Eigenschaften besitzt, die immer nachweisbar sind, wenn nicht die Gegenwart negativer Gruppen das Auftreten derselben verhindert, eine Erscheinung, die bei der Basicität der Aminogruppe genau in derselben Weise beobachtet wird.

Die Oxoniumsalze sind im allgemeinen farblos, die Orangefärbung, welche die Salze des Dibenzalacetons nach Claisen zeigen, mußte daher einer anderen Ursache zugeschrieben werden. Um zu prüfen, ob dabei eine chinoide Umlagerung stattfindet, wurden die entsprechenden Anisylverbindungen dargestellt, da anzunehmen war, daß im Falle einer Chinonbildung Holzgeist abgespalten werden müsse. Dies war der Ausgangspunkt für die Untersuchungen über Dibenzalaceton und Triphenylmethan, welche den Schluß der „Sammlung" bilden und mich noch heute beschäftigen. An das Dibenzalaceton schloß sich naturgemäß das Triphenylcarbinol an, welches Säuren gegenüber sich ebenso als Base verhält und gefärbte Salze liefert, die nach Kehrmann chinoider Natur sein sollten. Auch hier fand bei der Salzbildung der entsprechenden Anisylverbindungen keine Abspaltung von Holzgeist statt, woraus wir den Schluß zogen, daß die gefärbten Salze des Triphenylcarbinols wie Ester zusammengesetzt sind, dabei aber das Verhalten von Salzen zeigen. In der VII. und VIII. Mitteilung habe ich die Ergebnisse unserer Untersuchungen zusammengefaßt, die einen erheblichen Umfang angenommen haben. Ich halte es aber nicht für zweckmäßig, auf den Inhalt der acht Abhandlungen näher einzugehen, da die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist.

Zur Geschichte der Indigo-Synthese.

(Vortrag, gehalten in der Festsitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft am 20. Oktober 1900; Ber. **33**, Sonderheft pag. LI [1900].)

Vom Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft bin ich aufgefordert worden, in der heutigen Festsitzung die Geschichte der Indigo-Synthese zu schildern.

Indem ich zu dieser Aufgabe übergehe, muß ich bemerken, daß ich schon vor 20 Jahren eine Geschichte meiner Indigoarbeiten veröffentlicht habe. Da diese aber nur drei Druckseiten umfaßt und nach vielen Richtungen hin der Ergänzung bedarf, habe ich kein Bedenken getragen, dem mir gewordenen ehrenvollen Auftrage nachzukommen. Um indessen den Zeilen, die ich damals, mitten in der Arbeit stehend, geschrieben, und denen daher ein gewisser historischer Wert zukommt, ihr Recht angedeihen zu lassen, werde ich sie wörtlich wiederholen und an geeigneter Stelle in den Vortrag einflechten. Ich schrieb damals [1]) folgendes:

„Nachdem durch die Entdeckung einer leicht auszuführenden Synthese des Indigoblaus (aus Isatinchlorid) in der Geschichte dieses Farbstoffes ein bedeutungsvoller Abschnitt eingetreten ist, sei es mir erlaubt, einen kurzen Rückblick auf den Gang meiner Untersuchungen, welche zu diesem Ziele geführt haben, zu werfen. Da das Resultat dieser Arbeit in vielen zerstreuten und oft scheinbar nicht zusammenhängenden Notizen niedergelegt ist, so darf ich hoffen, meinen Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn ich einerseits zeige, daß die Entdeckung des künstlichen Indigos die Frucht einer langen Reihe systematischer und innig miteinander verbundener Experimentaluntersuchungen ist, und andererseits das Gebiet etwas genauer bezeichne, auf welchem ich augenblicklich auf Grund der von mir und meinen Schülern aufgefundenen Tatsachen beschäftigt bin.“

Die merkwürdigen Eigenschaften des Indigos haben die Chemiker schon frühzeitig veranlaßt, sich mit ihm zu beschäftigen, und es sind eine ganze Reihe wichtiger Benzolverbindungen zum ersten Mal aus dem Indigo dargestellt worden. Das Anilin, welches der Apotheker Unverdorben im Jahre 1826 durch trockene Destillation des Indigos erhalten, verknüpft die Geschichte dieses Farbstoffes mit einer der schönsten und fruchtbarsten Arbeiten des Mannes, dessen Andenken wir heute feiern. Die im Jahre 1841 von Fritzsche entdeckte Anthranilsäure ist lange unbeachtet geblieben, bis sie ein halbes Jahrhundert später infolge der Heumannschen Indigosynthese die Badische

[1]) Ber. **13**, 2254.

Anilin- und Sodafabrik in den Stand gesetzt hat, in erfolgreiche Konkurrenz mit dem Naturprodukt zu treten. Das zuerst aus dem Indigo dargestellte Indol hat durch seine Bildung im tierischen Organismus für die physiologische Chemie eine große Bedeutung gewonnen. Das von Erdmann und Laurent gleichzeitig aufgefundene Isatin gab Hofmann durch Schmelzen mit Kali Anilin und setzte ihn so in den Stand, die einfach und zweifach gechlorten und gebromten Aniline darzustellen. Es bildete schließlich den Ausgangspunkt für meine Indigoarbeiten. In der angeführten Abhandlung heißt es nun weiter:

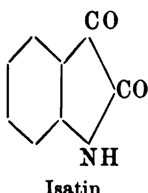
„Die erste Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, war die Eliminierung des Sauerstoffs im Isatin, und es ist bekannt, wie dieselbe in den Jahren 1865 und 1866 durch Überführung des Isatins in Dioxindol, Oxindol und Indol gelöst wurde. Der beinahe übergroße Aufwand von Zeit und Arbeit, den die Auffindung der zu dem letzteren Zweck notwendigen Zinkstaubmethode gekostet hatte, wurde übrigens schon 1868 durch die in meinem Laboratorium von meinem damaligen Assistenten Dr. Graebe und dem Praktikanten Dr. Liebermann auf Grund derselben gemachten Entdeckung des künstlichen Alizarins belohnt."

Meine Arbeiten über das Isatin sind ursprünglich von den Harnsäureuntersuchungen ausgegangen. Die Veranlassung zu den letzteren hat Adolf Schlieper[1]) gegeben, welcher mich im Jahre 1860 aufforderte, seine 15 Jahre früher im Liebigschen Laboratorium ausgeführten Arbeiten weiter fortzusetzen. Unter den Präparaten, welche er mir einhändigte, befand sich eine kleine Menge Hydurilsäure, die er zufällig erhalten hatte, als das sirupöse, Dialursäure enthaltende Einwirkungsprodukt von Salpetersäure auf Harnsäure längere Zeit auf dem heißen Sandbade gestanden hatte. Ich versuchte, diese Bedingungen nachzuahmen, erhitzte Dialursäure mit Glycerin und erhielt in der Tat Hydurilsäure, eine alloxantinartige Verbindung von Dialursäure mit Barbitursäure, welche mich zur Entdeckung der letzteren — des Malonylharnstoffes — führte. Als ich mich nun eines Tages mit den Eigenschaften des Isatins beschäftigte, fiel mir die große Ähnlichkeit desselben mit dem Alloxan auf. Die Reduktion desselben, die um das Jahr 1840 von Laurent und Erdmann studiert wurde, war zwar gleich im ersten Stadium bei einem alloxantinartigen Derivat, dem Isatyd, stecken geblieben, da die anderen, von jenen Autoren entdeckten Verbindungen, wie Indin, Hydrindin usw., nur komplizierte Kondensationsprodukte sind; indessen stand zu hoffen, daß die leitenden Gedanken, welche mich durch das uferlose Meer komplizierter Harnsäurederivate zu dem Malonylharnstoff geführt, auch bei dem Isatin gute Dienste leisten würden. Diese Erwartung wurde auch erfüllt, als ich 1865 mit meinem Schüler, dem früheren Apotheker C. A. Knop, die

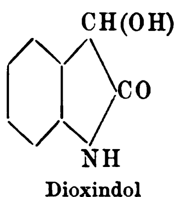
[1]) Lieb. Ann. 55, 251; 56, 1.

Untersuchung des Isatins in Angriff nahm[1]). Durch successive Behandlung des Isatins mit Natriumamalgam und mit Zinn und Salzsäure erhielten wir das der Dialursäure entsprechende Dioxindol und schließlich das der Barbitursäure entsprechende Endglied der Reihe, das Oxindol.

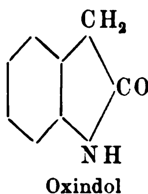
Isatinreihe.



Isatin

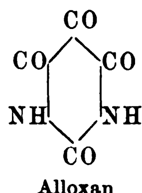


Dioxindol

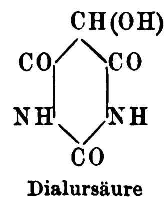


Oxindol

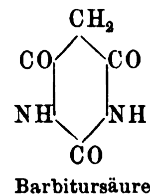
Alloxanreihe.



Alloxan



Dialursäure



Barbitursäure

Die in dieser Tabelle gegebenen Formeln der Alloxanderivate sind meiner Harnsäurearbeit entnommen und noch heute gültig; an der Erkenntnis, daß die Isatinderivate ganz analog zusammengesetzt sind, hinderte mich aber ein Gedanke, der mir während der Arbeit aufgestoßen war. Das phenolartige Verhalten des Oxindols hatte mich nämlich darauf geführt, das letztere als das Phenol eines naphtalinähnlichen Körpers zu betrachten, dem ich in hypothetischer Weise die Formel



$$C_6H_4 < {CH_2 \atop N} \geqslant CH$$

zuschrieb und den Namen „Indol" beilegte.

Gleich nach Beendigung der Arbeit mit Knop machte ich mich nun daran, dieses hypothetische Indol aufzusuchen, dessen Eigenschaften höchst wunderbar sein mußten, ebenso wunderbar wie die des Indigos, der durch sein absonderliches Verhalten und seinen eigentümlichen Geruch meine Phantasie schon im Knabenalter beschäftigt hatte. Nie

[1]) Lieb. Ann. 140, 1.

werde ich vergessen, mit welchem Entzücken ich ein Stück Indigo in der Hand hielt, das ich mir für ein zum 13. Geburtstage geschenktes Zweitalerstück kaufte, und mit welcher Andacht ich die Düfte des Orthonitrophenols einsog, als ich daraus nach einer, Wöhlers Grundriß der organischen Chemie entnommenen Vorschrift das erste Isatin bereitete.

Um diese Muttersubstanz des Indigos aufzufinden, ging ich vom Oxindol aus, welches nur noch ein Sauerstoffatom enthält und sich phenolartig verhält. Es war damit das Problem der Indoldarstellung auf die Reduktion des Phenols zu Benzol zurückgeführt, was praktisch aber keinen Nutzen brachte, da man diese theoretisch so einfache Aufgabe auch nur auf Umwegen lösen konnte, welche bei dem leicht verharzenden Oxindol nicht gangbar waren. Nach halbjähriger vergeblicher Bemühung klagte ich meinem Kollegen Stahlschmidt, der damals an der Gewerbe-Akademie technische Chemie vortrug, mein Leid und erfuhr von ihm, daß man den früher nur als Anstrichfarbe verwendeten Zinkstaub seit einiger Zeit in der Technik als Reduktionsmittel benutze [1]). Sofort wurde der Versuch angestellt, aber das Oxindol widerstand allen Bemühungen, bis ich es in meiner Verzweiflung mit dem Zinkstaub in einem Verbrennungsrohr beinahe bis zum Glühen erhitzte. Da hatte ich endlich [2]) die Muttersubstanz des Indigos in Händen und empfand eine Freude, wie sie wohl auch Emil Fischer gehabt haben mag, als er nach 15 jähriger Arbeit das Purin, die Muttersubstanz der Harnsäure, auffand.

In der Übersicht von 1880 heißt es nun weiter:

„Meine Anstrengungen waren von nun an darauf gerichtet, eine leichtere Darstellungsmethode für das Indol aufzufinden, da dieser Körper damals von mir als die Muttersubstanz der Indigogruppe angesehen wurde. Im Jahre 1868 [3]) wurde eine direkte Darstellung desselben aus dem Indigoblau mittelst Zinkstaub aufgefunden, 1869 [4]) eine synthetische Bildung aus der Nitrozimtsäure und deren Reduktionsprodukten [5]). In der letzteren Abhandlung befindet sich folgende Stelle, welche ich wörtlich wiederholen will, weil sie das Programm meiner Indigoarbeiten bis auf den heutigen Tag enthält:

„„Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muß man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliederige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide verbinden. Die hierzu nötigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauer-

---

[1]) Zum Beispiel: A. Kremer, Reduktion des Nitrobenzols mit Zinkstaub. Dingl. polytechn. Journ. **169**, 377 [1863]. — [2]) Berl. Akad.-Ber. **1866**, 527; Lieb. Ann. **140**, 225. — [3]) Ber. **1**, 17. — [4]) Ber. **2**, 679. — [5]) 1872 bestätigten Beilstein und Kuhlberg diese Beobachtung unter Anwendung von reiner Orthonitrozimtsäure. Lieb. Ann. **163**, 141.

stoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der Tat liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimtsäure beim Schmelzen mit Kali[1]) Indol.""

Die Darstellung von Indol direkt aus Indigoblau war insofern von Wichtigkeit, als sie zeigte, daß das Indol seine Entstehung nicht dem Übergang vom Indigo in Isatin verdankt, sondern schon in irgend einer noch unbekannten Form dem Farbstoff zugrunde liegt. Es war diese Abhandlung die erste, welche in unserer Gesellschaft zum Vortrag kam. Darauf folgten in den beiden nächsten Jahren noch die mit Emmerling gemeinschaftlich veröffentlichten Mitteilungen über die Synthese des Indols aus Orthonitrozimtsäure und die Überführung des Isatins in Indigo, worauf ich die Indigoarbeiten 8 Jahre ruhen ließ. Der Grund für diese lange Unterbrechung war eine im Jahre 1869 erfolgte Publikation Kekulés, in der er Versuche zur synthetischen Darstellung des Isatins ankündigte. Als diese nach 8 Jahren zu keinem Ergebnis geführt hatten, nahm ich sie selber auf und veröffentlichte darauf von 1878 bis 1884 teils allein, teils mit meinen Schülern, eine große Reihe von Abhandlungen über dieses Gebiet.

Bei der Kürze der mir zu Gebote stehenden Zeit werde ich heute die Geschichte der Indigoarbeiten, namentlich in bezug auf die Darstellung des Farbstoffs, nur bis zum Jahre 1880, das heißt bis zur Entdeckung der Indigodarstellung aus Zimtsäure, führen.

Das immerhin noch recht umfangreiche Material habe ich der Übersichtlichkeit halber nicht chronologisch, sondern nach den wichtigsten in Frage kommenden Substanzen: — Indol — Isatin — Indigo — geordnet.

Es empfiehlt sich diese Behandlung des Stoffes umsomehr, als sich die Gedanken, welche bei der Bearbeitung der Indigochemie auftauchten, bald auch auf anderen Gebieten fruchtbar erwiesen und nicht unwesentlich zu den Fortschritten der allgemeinen organischen Chemie beigetragen haben.

So hat das Studium des Indols die Lehre von der Ringschließung, das des Isatins die Lehre von der desmotropen Isomerie mitbegründen helfen; so sind aus den Arbeiten über Indigo eine ganze Reihe neuer Methoden hervorgegangen, welche später eine nützliche Anwendung gefunden haben.

Zur Geschichte des Indols.

Noch ehe das Indol entdeckt war, hatte ich demselben die Formel



$$C_6H_4 < {CH_2 \atop N} \geqslant CH$$

in hypothetischer Weise gegeben[2]).

---

[1]) Unter Zusatz von Eisenfeile oder Zinkstaub. — [2]) Lieb. Ann. **140**, 6 [1866].

Als ich die Substanz in Händen hatte[1]), fiel mir die Ähnlichkeit ihres Verhaltens mit dem des Pyrrols auf, das dieselbe Zusammensetzung wie der Nebenring im Indol besitzt, und ich versuchte daher mit meinem damaligen Schüler Lubavin, die Konstitution des Pyrrols zu ermitteln[2]).

Wir entdeckten das Pyrrolkalium, und ich leitete daraus die noch heute gültigen Formeln für das Pyrrol, Indol und Furfuran ab[3]). Meine im Jahre 1869 mit Emmerling ausgeführte Synthese des Indols wurde indessen von den Zeitgenossen anders gedeutet. Kekulé[4]) hielt es für Amidophenylacetylen, Emmerling und Engler[5]) für ein Hydrazoderivat mit der verdoppelten Formel, eine Meinung, der sich auch Nencki anschloß, bis er erst im Jahre 1875 durch die Bestimmung der Dampfdichte den experimentellen Beweis lieferte, daß die von mir aufgestellte Formel die richtige ist[6]).

Bis zum Jahre 1879 konnte man das Indol nur durch Anwendung hoher Temperaturen — Zinkstaubmethode, Bildung von Indol beim Durchleiten von Äthylanilindämpfen durch glühende Röhren[7]) — oder, nach den umfangreichen Untersuchungen von Nencki u. A., aus Eiweißstoffen darstellen. Da fand ich[8]) eine Methode, welche gestattet, dasselbe auf nassem Wege zu erhalten, und die äußerst fruchtbar geworden ist.

Nachdem das Isatin durch Behandlung mit Fünffachchlorphosphor in Isatinchlorid und dieses durch Reduktion in Indigblau übergeführt war, lag es nahe, denselben Versuch mit dem Oxindol anzustellen. Die erstere Reaktion gelang leicht, wenn auch wegen der chlorierenden Eigenschaften des Chlorphosphors anstatt des erwarteten Monochlorein Dichlorindol entstand. Der Ersatz des Chlors durch Wasserstoff machte indessen die größten Schwierigkeiten, er gelang wegen Verharzung weder mit Zinkstaub noch mit Jodwasserstoff, während Natriumamalgam, sowie Natrium in ätherischer oder alkoholischer Flüssigkeit das Chlor nicht angriffen. Ich erhitzte nun die alkoholische oder besser noch die amylalkoholische Lösung zum Sieden, trug Natriumstücke ein und erzielte so die gewünschte Wirkung. Im Jahre darauf hat Wischnegradski, wie aus einem kurzen Referat über die 6. Versammlung russischer Naturforscher in Petersburg von Georg Wagner[9]) hervorgeht, diese Methode benutzt, um Äthylpyridin zu hydrieren.

Die eben beschriebene Darstellung des Indols führte dann zu der Synthese des Chinolins aus der Zimtsäure und enthüllte somit völlig den Zusammenhang zwischen Indol und Chinolin. Zu gleicher Zeit wurden die Gesetze erkannt, welche den dabei stattfindenden Ring-

[1]) Lieb. Ann. **140**, 295, Spl. **7**, 56. — [2]) Ber. **2**, 99. — [3]) Ber. **3**, 517. — [4]) Ber. **2**, 748. — [5]) Ber. **3**, 891. — [6]) Ber. **8**, 1517. — [7]) Baeyer und Caro, Ber. **10**, 692, 1262. — [8]) Ber. **12**, 456. — [9]) Ber. **13**, 2400.

schließungen zugrunde liegen. Ich äußerte mich 1880 folgendermaßen über diesen Gegenstand:

„Die Versuche mit dem Oxindol, welches 2 At. Sauerstoff in der Seitenkette enthält, führten in naturgemäßer Weise zu einer gleichen Behandlung der entsprechenden Körper mit 3 At. Kohlenstoff, des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils. Letzteres lieferte mit Leichtigkeit ein dem zweifach gechlorten Indol entsprechendes zweifach gechlortes Chinolin, welches in das gewöhnliche Chinolin übergeführt wurde [1]). Bei einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Seitenkette gelang der Schluß des Ringes indessen nicht mehr, und es konnte daher der 1869 aufgestellte und oben zitierte Satz in folgender Weise erweitert und vervollständigt werden [2]):

„„Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, daß die Amidogruppe in der o-Stellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Atom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schlusse dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht notwendig; so bildet sich z. B. ein chinolinartiger Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alkohols, eines Aldehydes oder einer Ketongruppe vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören.““

Bei dieser Gelegenheit habe ich, wie ich glaube, zum ersten Male ausgesprochen, daß ein Ringschluß nur dann stattfindet, wenn sich ein fünf- oder sechsgliederiger Ring bilden kann. Erlenmeyer [3]) hat erst einen Monat später eine entsprechende Ansicht über die Lactonbildung geäußert, indem er eine solche nur bei γ-Oxysäuren annahm. Die weitere Ausbildung dieses Gedankens führte mich dann 5 Jahre später [4]) zur Aufstellung der Spannungstheorie, die also auch eine Frucht der Indigoarbeiten ist.

In der Übersicht von 1880 heißt es nun weiter:

„Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung wurde dann in einer, ebenso wie die vorige, mit Herrn Jackson gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung [5]) gegeben, indem gezeigt wurde, daß das Methylketon der o-Amidophenylessigsäure durch spontane Wasserabspaltung in das Methylketol übergeht, eine Base von der Zusammensetzung eines methylierten Indols. Wenn nun das Keton diese Reaktion zeigt, so mußte angenommen werden, daß der Aldehyd Indol oder einen damit isomeren Körper liefern würde,

---

[1]) Ber. 12, 459, 1320. — [2]) Ber. 13, 115. — [3]) Ber. 13, 305. — [4]) Ber. 18, 2277. — [5]) Ber. 13, 187.

und es wurden daher Versuche zur Darstellung des o-Nitrophenylaldehydes eingeleitet. Zunächst gelangte ich zu der Erkenntnis, daß das Oxystyrol Glasers identisch ist mit dem Aldehyd der Phenylessigsäure[1]), und daß man erwarten konnte, in derselben Weise von der o-Nitrophenyloxyacrylsäure zu dem o-Nitrophenylessigsäurealdehyd zu gelangen, wie dies bei den nicht nitrierten Verbindungen möglich ist. Sodann gewann ich aber auch die Überzeugung, daß zur synthetischen Darstellung von Indigo, Isatin und Indol die Zimtsäure trotz des Verlustes, den man durch Abspaltung von Kohlensäure erleidet, ein besserer Ausgangspunkt ist, als die Phenylessigsäure, so daß die folgenden Versuche (Indigobildung aus Zimtsäure) eigentlich nichts anderes sind, als die Ausführung des 1869 aufgestellten und so lange merkwürdigerweise unbeachtet gebliebenen Programmes."

Meine Bemühungen, auf dem angegebenen Wege zum o-Nitrophenylacetaldehyd zu gelangen, blieben zwar vergeblich, und es ist bis auf den heutigen Tag noch nicht gelungen, diesen Körper darzustellen, dagegen waren dieselben die unmittelbare Veranlassung zur Auffindung der Darstellung des künstlichen Indigos aus der o-Nitrozimtsäure.

Zur Geschichte des Isatins.

Bis zum Jahre 1869 war ich der einzige Chemiker, der sich nach Laurent und Erdmann mit der Gruppe des Isatins beschäftigt hat. Am Schlusse dieses Jahres betrat Kekulé dieses Gebiet mit einer kurzen Notiz, in der er auf Grund einer neuen Formel des Isatins Versuche zur Synthese desselben ankündigte.

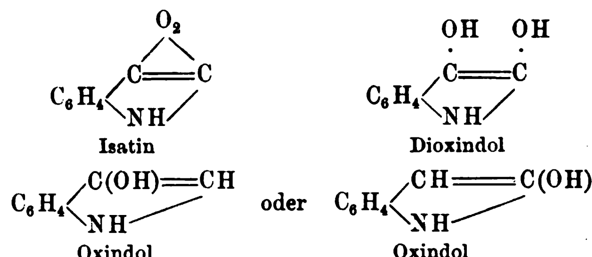
Obgleich sich seine Auffassung des Indols und der Isatingruppe später als unrichtig erwies, hatte er doch in bezug auf das Isatin und die Isatinsäure das richtige getroffen und den Weg bezeichnet, auf dem mir später die Synthese dieser Körper gelang.

Um die Größe der Schwierigkeit zu ermessen, welche damals mit der Aufstellung von Formeln für diese Körperklasse verbunden war, muß man bedenken, daß gerade die zum Verständnis derselben notwendigen Theorien von der Ringschließung und der Umlagerung erst durch das weitere Studium des Isatins sich entwickelt haben. Das Carbostyril und das Hydrocarbostyril galten als isoliert dastehende Verbindungen, und selbst ein so ausgezeichneter Theoretiker wie Kekulé konnte der Vermutung Raum geben, daß das durch Reduktion des Isatins entstehende Dioxindol ein Aldehyd sei.

Durch die Reduktion des Isatins zu Indol war ich zu der Überzeugung gelangt, daß diese Körperklasse aus Oxydationsprodukten des Indols besteht. Das Isatin bezeichnete ich wegen seiner chinoiden Eigenschaften als ein o-Chinon, obgleich damals noch kein solches be-

[1]) Ber. **13**, 306.

kannt war, und formulierte das Dioxindol und das Oxindol als das dazu gehörige Brenzcatechin und Phenol:



Soweit hatte ich, wie man sieht, vollständig das richtige getroffen, dagegen war meine Annahme, daß bei dem Übergange des Isatins in Isatinsäure der Indolring nicht gesprengt wird, unzutreffend.

Kekulé[1]) unterwarf unmittelbar darauf meine Ansichten einer Kritik und stellte die Vermutung auf, das Indol sei ein o-Aminophenylacetylen, das Dioxindol ein Aldehyd, die Isatinsäure ein Aminoderivat der noch unbekannten Benzoylameisensäure und das Isatin das innere Anhydrid dieser Säure.

Er gab für diese beiden Substanzen folgende Formeln:



Die Kekulésche Isatinformel steht zu der meinigen in demselben Verhältnis wie die erst 1873 von Fittig[2]) aufgestellte Diketonformel der Chinone zu der älteren Superoxydformel Graebes. Sie ist daher als nahezu identisch damit zu betrachten; ganz neu dagegen war seine Auffassung der Isatinsäure und der Beziehung, in welcher sie zum Isatin steht. Es war hierdurch ein Weg zur Synthese des Isatins angedeutet, worüber sich Kekulé mit folgenden Worten äußerte:

„Ich bin im Begriff, Phenylessigsäure zunächst in Brom- und dann in Nitrobromphenylessigsäure umzuwandeln. Durch Reduktion dieser wird voraussichtlich Orthoamidophenylessigsäure und gleichzeitig ein dem Carbostyril entsprechender Körper entstehen. Gelingt es dann, diese so zu oxydieren, daß der Wasserstoff der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt wird, so sollten Isatinsäure und Isatin gebildet werden."

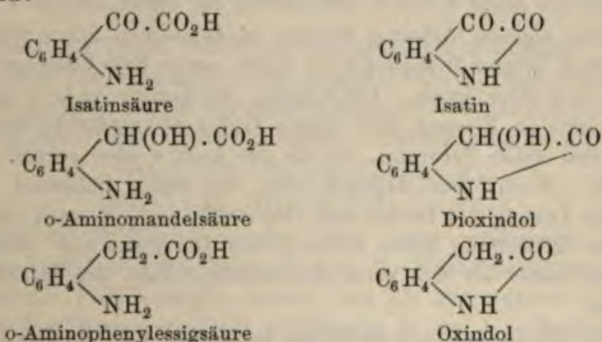
Kekulé wollte durch die Einführung des Broms die Nitrogruppe in die Orthostellung dirigieren, aber sein Schüler Bedson[3]) kam mit der Ausführung dieses Programmes nicht zustande. Ebenso gelang es Wachendorf[4]) nicht, die gesuchte Orthonitrophenylessigsäure zu erhalten. Letzterer sagt über diese, im Bonner Laboratorium angestellten Versuche:

---

[1]) Ber. 2, 748. — [2]) Lieb. Ann. 166, 381. — [3]) Ber. 10, 530, 1657. — [4]) Lieb. Ann. 185, 259 [1877].

„Aus diesem Grunde war meine Aufmerksamkeit in erster Linie auf die synthetische Darstellung der Orthonitrophenylessigsäure gerichtet. Nach Radziszewski[1]) entsteht diese Säure als Nebenprodukt beim Nitrieren der Phenylessigsäure, aber in so geringer Menge, daß sich seine Methode praktisch kaum verwerten lassen dürfte. Andererseits hat Kekulé Versuche zur Synthese der Orthonitrophenylessigsäure gemacht, deren Gedankengang früher schon veröffentlicht ist. Auch diese Versuche haben die erheblichen Schwierigkeiten, die Nitrogruppe in die Orthostellung einzuführen, noch nicht überwunden."

Nachdem so 8 Jahre nach der ersten Publikation Kekulés verstrichen waren, ohne daß es ihm und seinen Schülern gelungen war, ein Resultat zu erzielen, hielt ich mich für berechtigt, selbst die Richtigkeit seines Gedankenganges zu prüfen. Ich sagte mir, daß, wenn das Isatin wirklich das Anhydrid der Isatinsäure ist, möglicherweise auch die Reduktionsprodukte des Isatins in derselben Beziehung zu den Reduktionsprodukten der Isatinsäure stehen könnten, wie folgende Formeln zeigen:



Die experimentelle Prüfung dieser Frage wurde in Gemeinschaft mit Suida[2]) in Angriff genommen.

Da die Isatinsäure nur in alkalischer Lösung beständig ist und in dieser nicht reduziert werden konnte, wurde der Kunstgriff gebraucht, das Isatin zuerst zu acetylieren, und dann die daraus gewonnene, auch in saurer Lösung beständige Acetylisatinsäure in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam zu reduzieren. Da so Acetylhydrindinsäure[3]) und daraus durch weitere Reduktion Oxindol gewonnen wurde, war die Richtigkeit der erweiterten Kekuléschen Auffassung bewiesen, und es konnte nun zur Ausführung des von Kekulé aufgestellten Programmes für die Synthese des Isatins geschritten werden. Es fehlte nur noch die Ortonitrophenylessigsäure. Einem von Kekulé nicht beachteten Winke Radziszewskis, der angegeben, daß die Orthonitrosäure bei höherer Temperatur in reichlicherer Menge entsteht, folgend, nitrierte

[1]) Ber. 2, 207; 3, 648. — [2]) Ber. 11, 584; 12, 1326. — [3]) Acetylorthoaminomandelsäure.

ich bei Wasserbadtemperatur und erhielt die so lange vergeblich gesuchte Substanz in befriedigender Ausbeute. Die Reduktion lieferte, wie nach den Vorarbeiten zu erwarten stand, synthetisches Oxindol[1]), welches durch Oxydation des daraus bereiteten Amidooxindols leicht in Isatin übergeführt werden konnte. So wurde am 6. Juni 1878 von mir das erste synthetische Isatin dargestellt, und damit die 1870 aufgefundene Überführung des Isatins in Indigo zu einer vollständigen Synthese des Farbstoffes erweitert[2]).

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Kekuléschen Isatinsäureformel brachten 1879 Claisen und Shadwell durch Synthese der Säure aus dem Cyanid der Orthonitrobenzoesäure[3]). Claisen[4]) hatte diese Versuche schon zwei Jahre früher mit den Worten in Aussicht gestellt:

„Von weiterem Interesse dürfte dann auch der Versuch sein, von der Orthonitrobenzoesäure ausgehend, vermittelst des Orthonitrobenzoylcyanids zu jener orthoamidierten Phenylglyoxalsäure zu gelangen, als deren inneres Amid Kekulé bekanntlich das Isatin auffaßt."

Meine eigenen Arbeiten wurden in demselben Jahre weiter fortgesetzt und führten[5]) zunächst zu einem neuen Reduktionsprodukt des Isatins, dem Hydroisatin. Die Lösung des Isatins und auch die des Acetylisatins in Eisessig wird durch Zinkstaub entfärbt, Wasser fällt daraus eine weiße Substanz, die an der Luft wieder schnell in Isatin übergeht. Kocht man dagegen eine mit wenig Salzsäure versetzte wässerige Lösung des Isatins mit Zinkstaub, so tritt nach kurzer Zeit dauernde Entfärbung unter Bildung von Dioxindol ein. Das Hydroisatin ist daher als das erste Reduktionsprodukt des Isatins zu betrachten.

Über die Konstitution desselben äußerte ich mich damals folgendermaßen:

„Sucht man die Entstehung des Hydroisatins nach der Kekuléschen Formel zu erklären, so stößt man auf bedeutende Schwierigkeiten. Sehr leicht ist dieselbe aber nach meiner Isatinformel zu deuten, da sie dem Übergange des Chinons in das Hydrochinon entsprechen würde."



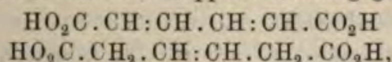
Diese Schwierigkeit fällt allerdings fort, wenn man unter Beibehaltung der Ansicht, daß das Isatin sich wie ein Orthochinon verhält, die schon 1875 von Fittig[6]) ausgesprochene Theorie adoptiert, daß diese Substanzen Orthodiketone sind, und daß also der Übergang des Kekulé-

[1]) Ber. 11, 582. — [2]) Ber. 11, 1228. — [3]) Ber. 12, 350. — [4]) Ber. 10, 431. — [5]) Ber. 12, 1309. — [6]) Lieb. Ann. 180, 23.

schen Isatins in mein Hydroisatin ganz der Reduktion des Phenanthrenchinons zu Dioxyphenanthren entspricht. Die Diketonformel der Chinone war aber damals, wie man hieraus sieht, noch nicht allgemein angenommen, was seinen Grund darin hat, daß die Reduktion der Orthodiketone zu brenzcatechinähnlichen Phenolen viel besser durch die ältere Graebesche Auffassung der Chinone erklärt werden konnte. Bei Annahme der Diketonformel war nämlich nicht verständlich, daß beide Sauerstoffatome gleichzeitig unter Bildung einer doppelten Bindung, die vorher nicht existiert hatte, reduziert werden; man mußte eine Spezialhypothese zu Hilfe nehmen, nach welcher die beiden Ketonsauerstoffe in der Ortho- und in der Parastellung sich in der bezeichneten Weise beeinflussen.

Das Verdienst, diese Spezialhypothese auf ein allgemeines Gesetz zurückgeführt zu haben, gebührt Johannes Thiele. Da seine erst im vorigen Jahre veröffentlichte Theorie der ungesättigten Verbindungen[1]) noch so neu ist, sei es mir gestattet, die Grundzüge derselben sowie ihre Anwendung auf die Erklärung der Natur des Isatins hier vorzuführen.

Ich hatte im Verein mit Rupe die Beobachtung gemacht, daß bei der Reduktion der Muconsäure die beiden addierten Wasserstoffatome sich an die äußeren Enden der inneren Kohlenwasserstoffkette anlagern, während in der Mitte eine neue doppelte Bindung gebildet wird:



$$HO_2C.CH:CH.CH:CH.CO_2H$$
$$HO_2C.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H,$$

und hierfür die Erklärung gegeben, daß dieser sonderbare Umstand durch die Anziehung der Carboxyle auf die Wasserstoffatome herbeigeführt wird. Thiele zeigte darauf, daß die Anwesenheit der Carboxyle für das Eintreten solcher Additionen in der 1,4-Stellung nicht maßgebend ist, und die Addition von Wasserstoff oder Brom auch bei Abwesenheit der Carboxyle in der 1,4-Stellung erfolgt. Er stellte die Hypothese auf, daß zwei unmittelbar miteinander verbundene doppelte Bindungen nicht mehr ihren gewöhnlichen Charakter behalten, sondern ein eigentümliches Gebilde vorstellen, welches eigentlich durch ein neues Symbol bezeichnet werden müsse. Ein Paar doppelter Bindungen sei einem Magneten vergleichbar, der nur an den Enden wirksam ist; schneidet man ihn durch, so entstehen zwei neue, gleichartige Magnete; schließt man ihn zu einem Ringe, so verliert er jede Wirkung nach außen, die sich aber beim Öffnen in ursprünglicher Stärke wieder einstellt. Dieses Bild erklärt die Natur des Benzols auf das vollkommenste und scheint mir den Abschluß des mehr als dreißigjährigen wissenschaftlichen Krieges um die Konstitution des Benzols zu bezeichnen, zugleich wird aber auch dadurch die eigentümliche Reduktion der Chinone und damit auch die des Isatins auf ein allgemeines Gesetz zurückgeführt.

[1]) Lieb. Ann. 306, 87.

das Isatin durch phosphorhaltigen Dreifachchlorphosphor in den Farbstoff überführte[1]). Da man zu dieser Zeit das Isatin nur aus dem Indigo darstellen konnte, wurde diese Synthese erst zu einer vollständigen, als ich am 6. Juni 1878 das Isatin aus der Phenylessigsäure künstlich darstellte[2]).

Kurze Zeit nach der ersten Veröffentlichung haben Emmerling und Engler[3]) die Bildung von Spuren von Indigo aus einem nicht von dem Farbstoff abstammenden Material beobachtet, als sie nach einer von mir zur Überführung der Nitrozimtsäure in Indol benutzten Methode das bei der Nitrierung des Acetophenons abfallende sirupöse Produkt mit Zinkstaub und Natronkalk erhitzten.

Sie erhielten indessen auch bei der 300maligen Wiederholung des Versuches nur soviel, um einen Küpeversuch im kleinsten Maßstabe anzustellen.

Obgleich Emmerling und Engler von der Ansicht ausgingen, der Indigo sei ein Azofarbstoff, war ihr Gedankengang in experimenteller Beziehung doch ein durchaus richtiger. Ich hatte den Indigo für ein sauerstoffhaltiges Derivat des Indols erklärt; wenn nun Orthonitrozimtsäure bei der Behandlung mit Zinkstaub oder Eisenfeile Indol liefert, so stand zu erwarten, daß man bei Anwendung einer Orthonitrosubstanz, welche den für die Indigobildung notwendigen Sauerstoff an der richtigen Stelle enthält, Indigo erhalten würde. Als sie nun wirklich, wenn auch mit großer Mühe, eine Spur von Indigo bekamen, schien ein Weg zur Synthese desselben aus Acetophenon eröffnet zu sein.

Um so größer war ihre Enttäuschung, als sie später den Versuch nicht wiederholen konnten. In einer 6 Jahre darauf erfolgten Publikation[4]) sagen sie:

„Wir gestehen hier offen, daß es dem Einen von uns, der die betreffenden Nitrierungsprodukte fast unzählige Male mit den verschiedensten Sorten von rauchender Salpetersäure und unter den verschiedensten Bedingungen wiederholte, nicht mehr gelungen ist, ein sirupartiges Nitroprodukt herzustellen, welches ebenso wie das früher bereitete noch nach Wochen seine sirupartige Konsistenz beibehielt, und doch ist gerade dieses Nitroprodukt die Substanz, von welcher ausgegangen werden muß.

... Der von Herrn Wichelhaus[5]) geführten Widerlegung unserer Synthese des Indigoblaus gegenüber sind wir insofern machtlos, als es uns trotz vielfach wiederholter Versuche leider nicht gelungen ist, die Bedingungen genau festzustellen, durch deren Vorhandensein wir das Indigoblau erhalten haben, und jene Methode daher auch nicht das zur endgültigen Beweisführung, d. h. zur Analyse erforderliche Material herzustellen gestattet."

---

[1]) Ber. 3, 514. — [2]) Ber. 11, 1228. — [3]) Ber. 3, 885. — [4]) Ber. 9, 1422. — [5]) Ber. 9, 1106.

Nach diesen Äußerungen von Emmerling und Engler kann man, wie ich glaube, die von ihnen beobachtete Bildung von Indigo nicht als eine Synthese desselben bezeichnen, da man unter „Synthese" einen Weg zu verstehen pflegt, der von einem bestimmten Ausgangsmaterial bei Einhaltung bestimmter Bedingungen jederzeit zum erstrebten Ziele führt. Einen solchen Weg haben sie damals nicht gefunden, und erst 25 Jahre später gelang es Engler[1]), aus reinem Orthonitroacetophenon nach der Zinkstaubmethode mit Sicherheit geringe Mengen von Indigo darzustellen. Wenn daher Emmerling und Engler im Jahre 1870 auch nicht eine Synthese des Indigos in dem oben angegebenen Sinne des Wortes ausgeführt haben, so bleibt ihnen doch das Verdienst, zuerst die Bildung von Spuren des Farbstoffes aus einem nicht vom Indigo abgeleiteten Material beobachtet zu haben.

Mehr Anrecht auf die Entdeckung einer Synthese des Indigos scheint mir Nencki[2]) zu haben, der im Jahre 1875 fand, daß Ozon mit in Wasser suspendiertem Indol geringe Spuren von Indigo liefert, eine Beobachtung, die von Engler und Janecke[3]) im folgenden Jahr bestätigt wurde. Da der Indigo aber in diesem Falle nur als geringfügiges Nebenprodukt bei einem verwickelten und nicht definierbaren Oxydationsprozeß gebildet wird, so dürfte auch hier wohl die Bezeichnung „Indigobildung" besser am Platze sein als „Indigosynthese".

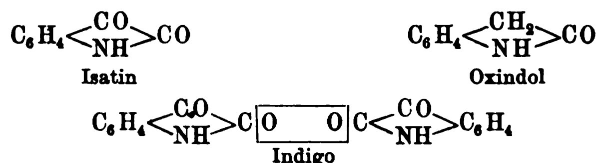
Die Betrachtungen, welche mich vor 30 Jahren[4]) zur künstlichen Darstellung von Indigo aus Isatin geführt haben, waren folgende:

„Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos ist unstreitig die Herstellung desselben aus dem Isatin. So lange man das Isatin nur bis zum Isatyd reduzieren konnte, lag die Vermutung nahe, daß man durch eine weitergehende Reduktion diese Aufgabe würde lösen können. Als aber durch die Arbeiten von Knop und dem Einen von uns eine ganze Reihe weiterer Reduktionsprodukte bekannt geworden, und es gelungen war, sogar den ganzen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne daß auf diesem langen Wege eine Reaktion beobachtet worden, die zum Indigblau geführt hätte, da wurde die Hoffnung auf die künstliche Darstellung des Farbstoffes in immer weitere Fernen gerückt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man bisher zur Reduktion des Isatins angewendet hat, so ergibt sich, daß alle wasserstoffzuführende sind, und daß man keinen Körper dazu benutzt hat, der imstande ist, Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme darzubieten. Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht auf Erfolg bieten, und in der Tat hat das Experiment gezeigt, daß zur Reduktion des Isatins zu Indigblau es nötig ist, den Wasserstoff ganz auszuschließen, da man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe hineingerät, welche nicht mehr zum

[1]) Ber. 28, 309. — [2]) Ber. 8, 727. — [3]) Ber. 9, 1414. — [4]) Ber. 3, 514.

Indigo führt. Ein Reagens, welches diese Bedingungen erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor."

Diese Anschauungen wurden durch die später gemachten Erfahrungen vollständig bestätigt. Bei der Reduktion des Isatins zu Oxindol wird gerade das Sauerstoffatom, welches zur Bildung von Indigo erhalten bleiben muß, durch Wasserstoff ersetzt. Der Chlorphosphor läßt dagegen dieses Sauerstoffatom unberührt und führt durch Eliminierung des anderen direkt zum Indigo, wie folgende Formeln zeigen:



In den Jahren 1878 und 1879 beschäftigte ich mich darauf mit der weiteren Ausarbeitung der Indigo-Synthese aus Isatin und fand, daß dieselbe auf der Reduktion des vorher gebildeten Isatinchlorids beruht. Die Methode gestattete auch, Substitutionsprodukte wie Dibrom-, Tetrabrom-, Dinitro- und Diamidoindigo darzustellen und gestaltete sich namentlich beim Tetrabromindigo zu einer fast quantitativen. Sie wurde dann später von mir auch noch auf andere, dem Isatinchlorid entsprechende α-Derivate des Isatins, das Äthylisatin und das α-Oxim des Isatins, ausgedehnt[1]), und setzte T. Sandmeyer im vorigen Jahre in den Stand, bei seinem höchst merkwürdigen Verfahren zur Darstellung von Indigo das α-Anilid des Isatins in den Farbstoff überzuführen[2]). Die Reduktion des Isatinchlorids beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Addition von zwei Wasserstoffatomen, indem ein gechlortes Indoxyl entsteht, welches durch Abspaltung von Chlorwasserstoff direkt in Indigo übergehen kann:



Dieses dem Oxindol isomere Indoxyl ist gleichzeitig im Jahre 1879 von Baumann und Tiemann[3]) entdeckt worden. Das Indoxyl ist, noch mehr als das Indol, als die eigentliche Muttersubstanz des Indigos zu betrachten, dessen Bildung bei fast allen Synthesen der des Indigos vorangeht. Es sei mir deshalb gestattet, etwas ausführlicher auf diese wichtige Arbeit meiner leider zu früh aus dem Leben geschiedenen Freunde einzugehen.

Baumann[4]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß das Harnindican verschieden von dem Indican ist, welches Schunck in der Waidpflanze gefunden hatte. Er zeigte dann später mit Brieger[5]),

[1]) Ber. 16, 2203. — [2]) Franz. Patent 291416. — [3]) Ber. 12, 1098. — [4]) Pflügers Arch. 13, 291. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, Heft 4.

daß es eine, Indoxylschwefelsäure genannte, Säure enthält, zu deren chemischer Untersuchung er sich mit Tiemann verband.

Beide Chemiker fanden dann, daß das indoxylschwefelsaure Kalium genau wie das phenolschwefelsaure durch Säuren in Schwefelsäure und einen phenolähnlichen Körper, das Indoxyl, gespalten wird. Hierbei schied sich das Indoxyl, welches, wie sie sagen, wegen seiner Isomerie mit dem Oxindol so bezeichnet wird, in Form von öligen Streifen und Tröpfchen ab, die einen fäkalartigen Geruch besitzen und wegen ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit nicht zur Analyse gebracht werden konnten. Mit Oxydationsmitteln behandelt, lieferte es dagegen in fast glatter Weise Indigo. Ganz dieselben Eigenschaften fand ich später bei dem synthetischen Indoxyl. Die Formel dieses Körpers wurde von ihnen in der noch heute gültigen Weise aufgestellt, auch vergleichen sie mit richtigem Gefühl die Bildung des Indigos aus dem Indoxyl mit der des Cedrirets aus dem Dimethylpyrogallussäureäther, welche A. W. v. Hofmann studiert hat. Dagegen verlegten sie die bei der Bildung des Farbstoffes stattfindende Kohlenstoffkondensation anstatt in den Pyrrol- in den Benzolring und gelangten so zu einer Formel des Indigos, welche dem Verhalten dieses Körpers nicht Rechnung trägt.

Baumann und Tiemann gebührt daher das Verdienst, das Indoxyl entdeckt und seine leichte Überführbarkeit in Indigo festgestellt zu haben. Ich habe dagegen ihre Arbeiten zuerst bekämpft und die Richtigkeit ihrer Beobachtungen erst dann anerkannt[1]), als ich 2 Jahre später das Indoxyl auf synthetischem Wege dargestellt und seine Identität mit dem aus Hundeharn gewonnenen nachgewiesen hatte.

Der Gedanke, die künstliche Darstellung des Indigos ins Große zu übertragen, tauchte erst zu Beginn des Jahres 1880 auf, als ich, durch die schon früher erwähnte Überlegung geleitet, daran ging, anstatt der Phenylessigsäure die Zimtsäure anzuwenden.

Gelegentlich der Versuche, den Orthonitrophenylessigsäurealdehyd darzustellen, kochte ich das Bromid der Orthonitrozimtsäure mit Alkalien und beobachtete dabei die Bildung von etwas Indigo. Die weitere Verfolgung dieser Reaktion führte darauf zur Entdeckung der Orthonitrophenylpropiolsäure und zur Darstellung von Indigo aus derselben. Das erste Patent auf diese Erfindung wurde am 19. März 1880 genommen, die erste wissenschaftliche Veröffentlichung erfolgte im Dezember desselben Jahres[2]).

---

[1]) Ber. 17, 1745. — [2]) Ber. 13, 2254.

Abhandlungen aus den Laboratorien in Berlin, Straßburg und München[1]).

I. Abhandlungen aus dem organischen Laboratorium der Gewerbe-Akademie in Berlin.

E. Ador, Über das Phtalyl, Ber. **3**, 511 [1870].
— vgl. auch **A. Baeyer** und **V. Meyer.**
M. Ascher, Reduktion der Angelikasäure zu Baldriansäure, Ber. **2**, 685 [1869].
— Vorläufige Mitteilung über Bioxybenzoesäuren, Ber. **4**, 649 [1871].
— Beiträge zur Kenntnis der dreifach-substituierten Benzole, Lieb. Ann. **161**, 1 [1872].
— vgl. auch **V. Meyer.**
A. Baeyer, Notiz über idiochemische Induktion, Lieb. Ann. **103**, 178 [Heidelberg 1857].
— Über das Methylchlorür, Lieb. Ann. **103**, 181 [Heidelberg 1857].
— Über die organischen Arsenverbindungen, vorläufige Mitteilung, Lieb. Ann. **105**, 265 [Heidelberg 1858].
— Über die Verbindungen des Arsens mit dem Methyle, Lieb. Ann. **107**, 257 [Heidelberg 1858].
— Sur la nature de l'acide allophanique, Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] **7**, No. 8 [Gent 1859].
— Sur un nouveau dérivé de l'acide picrique, Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] **7**, No. 8 [Gent 1859].
— Über die Natur der Allophansäure, Lieb. Ann. **114**, 156 [Gent 1860].
— Vorläufige Notiz über das Hydantoin, Lieb. Ann. **117**, 178 [1861].
— Beiträge zur Kenntnis der Harnsäuregruppe, Lieb. Ann. **119**, 126 [1861].
— Notiz über die Hydurilsäure, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. **1862**, 289.
— Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, erste Abhandlung, Lieb. Ann. **127**, 1 und 199 [1863]; zweite Abhandlung, Lieb. Ann. **130**, 129 [1864].

---

[1]) Die Abhandlungen Baeyers aus Heidelberg und Gent sind der Vollständigkeit wegen mit aufgenommen.

A. Baeyer, Notiz über die Einwirkung von Phenylsäure und Anilin auf Harnstoff, Lieb. Ann. **131**, 251 [1864].
— Über die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. **1864**, 712.
— Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, dritte Abhandlung, Lieb. Ann. **131**, 291 [1864].
— Über die Kondensationsprodukte des Acetons, Zeitschr. f. Chem. **1865**, 313.
— Über die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure, Lieb. Ann. **135**, 306 [1865].
— Über die Malobiursäure, ein Derivat der Harnsäure, Lieb. Ann. **135**, 312 [1865].
— Notiz über die Hydantoinsäure und das Allantoin, Lieb. Ann. **136**, 276 [1865].
— Propargyläther und Trichlorhydrin, Lieb. Ann. **138**, 196 [1866].
— Über die Konstitution der Honigsteinsäure, Monatsber. der königl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **1866**, 717.
— Über die Reduktion aromatischer Verbindungen mittelst Zinkstaub, Lieb. Ann. **140**, 295 [1866].
— Über die Kondensationsprodukte des Acetons, Lieb. Ann. **140**, 297 [1866].
— Synthese des Neurins, Lieb. Ann. **140**, 306 [1866].
— Über die Mellithsäure, Lieb. Ann. **141**, 271 [1867].
— Über das Neurin, Lieb. Ann. **142**, 322 [1867].
— Über Kondensation und Polymerie, Lieb. Ann. Suppl. **5**, 79 [1867].
— Über die Uvitinsäure, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 119.
— Über die Reduktion des Indigblaus, Ber. **1**, 17 [1868].
— Über die Umlagerung im Moleküle, Ber. **1**, 119 [1868].
— Über die Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe, Ber. **1**, 127 [1868].
— Über die Reduktion aromatischer Körper, Ber. **2**, 21 [1869].
— Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Zuckerkörper, Ber. **2**, 54 [1869].
— Über die Mellithsäure, Ber. **2**, 94 [1869].
— Über die Reduktion organischer Säuren, Ber. **2**, 98 [1869].
— Über das Euxanthon, Ber. **2**, 354 [1869].
— Synthese des Picolins, Ber. **2**, 355 [1869].
— Über die Basen der Picolinreihe, Ber. **2**, 398 [1869].
— Bemerkungen zu der Abhandlung von Jul. Thomsen „Über Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen", Ber. **2**, 576 [1869].
— Über die Bildung von Nitrosokörpern, Ber. **2**, 682 [1869].
— Über die Mellithsäure, erste Abhandlung, Lieb. Ann. Suppl. **7**, 1 [1870].

A. Baeyer, Über das Indol, Lieb. Ann. Suppl. 7, 56 [1870].
— Über Mesohydromellithsäure und Tetrahydrophtalsäure, Ber. 3, 61 [1870].
— Über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gärung, Ber. 3, 63 [1870].
— Über das Euxanthon und die Euxanthinsäure, Lieb. Ann. 155, 257 [1870].
— Über die Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Jodphosphonium, Lieb. Ann. 155, 266 [1870].
— Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe. I. Über die Synthese des Picolins, Lieb. Ann. 155, 281 [1870].
— Über die Mellithsäure, Ber. 4, 273 [1871].
— Über das Galleïn, Ber. 4, 457 [1871].
— Über eine neue Klasse von Farbstoffen, Ber. 4, 555 [1871].
— Über die Phenolfarbstoffe, Ber. 4, 658 [1871].
— Über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen, Ber. 5, 25 [1872]; 2. Mitt., Ber. 5, 280 [1872].
— Über die Mellithsäure, zweite Abhandlung, Lieb. Ann. 166, 325 [1873].
— vgl. auch **A. Schlieper.**
— und **E. Ador,** Über Aldehydin, Ber. 1, 189 [1868].
— — Über das Aldehyd-Collidin, Lieb. Ann. 155, 297 [1870].
— und **A. Emmerling,** Synthese des Indols, Ber. 2, 679 [1869].
— — Reduktion des Isatins zu Indigblau, Ber. 3, 514 [1870].
— und **C. A. Knop,** Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus, Lieb. Ann. 140, 1 [1866].
— und **O. Liebreich,** Das Protagon ein Glycosid, Virch. Arch. f. path. Anat. 39, 183 [1867].
A. Behr, Vierfach phenyliertes Äthylen, ein Abkömmling des Benzophenons, Ber. 3, 751 [1870].
— Einige Derivate des Tetraphenyläthylens, Ber. 5, 277 [1872].
— Über Schwefelbenzophenon und ein Produkt der Destillation des benzoesauren Baryts, Ber. 5, 970 [1872].
M. Berend, Die Einwirkung von Brom auf die vollständig geschwefelten Kohlensäureäther, Lieb. Ann. 128, 333 [1863].
— Über das Formamid, Lieb. Ann. 128, 335 [1863].
— Vorläufige Notiz über die Verbindungen von Acetylen mit Jod, Lieb. Ann. 131, 122 [1864].
— Über einige neue Derivate des Acetylens, Lieb. Ann. 135, 257 [1865].
E. Borgmann, Über Toluchinon, Lieb. Ann. 152, 248 [1869].
O. Born, Über die Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs auf Phtalsäure, Zeitschr. f. Chem. 1866, 199.
— vgl. auch **C. Graebe.**
H. L. Buff, Über Alphahexylen und Alphaamylen, Lieb. Ann. 148, 341 [1868].

Burg, Über die Ölsäure, Zeitschr. f. Chem. **1864**, 718.
H. Caro und **C. Graebe**, Acridin, Ber. **3**, 746 [1870].
C. Chojnacki, vgl. **C. Liebermann.**
Th. Deichsel, Über die Mesoxalsäure, Journ. f. pr. Chem. **93**, 193 [1864].
W. A. van Dorp, vgl. **C. Liebermann.**
A. Emmerling, vgl. **A. Baeyer.**
M. Goldschmidt, Vorläufige Notiz über eine Darstellungsweise des Pyrrols und eine aus diesem hervorgehende Säure, Zeitschr. f. Chem. **1867**, 280.
J. Grabowski, Über Naphtolverbindungen, Ber. **4**, 725 [1871].
C. Graebe, Über Methoxysalicylsäure, Lieb. Ann. **136**, 124 [1865].
— Über Chinasäure, Lieb. Ann. **138**, 197 [1866].
— Untersuchungen über die Oxysäuren der aromatischen Reihe, Lieb. Ann. **139**, 134 [1866].
— Verhalten des Anisols gegen Jodwasserstoff, Lieb. Ann. **139**, 149 [1866].
— Über eine neue Bildungsweise der Methylsalicylsäure, Lieb. Ann. **142**, 327 [1867].
— Über die Chinonreihe, Zeitschr. f. Chem. **1867**, 39.
— Untersuchungen über die Chinongruppe, Lieb. Ann. **146**, 1 [1868].
— Über die sog. Additionsprodukte der aromatischen Verbindungen, Lieb. Ann. **146**, 66 [1868].
— Über Naphtalin, Ber. **1**, 36 [1868].
— Über Naphtalin, Lieb. Ann. **149**, 1 [1869].
— vgl. auch **H. Caro.**
— und **O. Born**, Über Hydrophtalsäure, Lieb. Ann. **142**, 330 [1867].
— und **C. Liebermann**, Über Alizarin und Anthracen, Ber. **1**, 49 [1868].
— — Über Farbstoffe aus der Anthracengruppe, Ber. **1**, 104 [1868].
— — Über den Zusammenhang zwischen Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen, Ber. **1**, 106 [1868].
— — Über Anthracenderivate, Ber. **1**, 186 [1868].
— — Über künstliches Alizarin, Ber. **2**, 14, 332 [1869].
— — Alizarinfarbstoff, Ber. **2**, 505 [1869].
— — Anthracencarbonsäure, Ber. **2**, 678 [1869].
— — Über die hochsiedenden Destillationsprodukte des Steinkohlenteers, Ber. **3**, 152, 742 [1870].
— — Über Anthrachinon, Ber. **3**, 634 [1870].
— — Über Alizarin und Purpurin, Ber. **3**, 636 [1870].
— — Über Anthracen und Alizarin, Lieb. Ann. Suppl. 7, 257 [1870].
— — Über Anthracenderivate, Lieb. Ann. **160**, 121 [1871].
— und **B. Ludwig**, Naphtalinderivate, Ber. **2**, 612 [1869].
— — Über einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen, Lieb. Ann. **154**, 303 [1870].

C. Graebe und **O. Schultzen**, Über das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den tierischen Organismus. Lieb. Ann. **142**. 345 [1867].
— — Über Methoxybenzoesäure. Lieb. Ann. **142**. 350 [1867].
O. Haußknecht, Über die Derivate der Bromerukasäure. Zeitschr. f. Chem. **1866**. 145.
— Über einige Derivate der Erukasäure. Lieb. Ann. **143**. 40 [1867].
C. Heintzel. Über die Malonsäure. Lieb. Ann. **139**. 129 [1866].
— Einige Derivate des Pikrammoniums. Zeitschr. f. Chem. **1866**. 211.
— Über das Triamidophenol und das Amidodiimidophenol. Journ. f. pr. Chem. **100**. 193 [1867].
— Neue Untersuchung über das Triamidophenol. Ber. **1**. 111 [1868].
G. Herzog, Über die Hydantoinsäure. Lieb. Ann. **136**. 278 [1865].
B. Jaffé, Über die Bromangelikasäure. Zeitschr. f. Chem. **1864**. 719.
— Über Bromangelikasäure. Lieb. Ann. **135**. 291 [1865].
— Über Rufigallussäure. Ber. **3**. 694 [1870].
C. A. Knop, Über eine Verbindung von Cyanamid mit Aldehyd. Lieb. Ann. **131**, 253 [1864].
— Vorläufige Notiz über die Reduktionsprodukte des Isatins. Zeitschr. f. Chem. **1865**, 273.
— Über die Reduktionsprodukte des Isatins. Journ. f. pr. Chem. **97**, 65 [1866].
— vgl. auch **A. Baeyer**.
J. v. Korff, Über die Reduktionsprodukte der Mekonsäure und ihre Abkömmlinge, Lieb. Ann. **138**. 191 [1866].
O. Kretschmer, vgl. **C. Liebermann**.
C. Liebermann, Über eine neue Reihe von Verbindungen aus der Allylengruppe, Zeitschr. f. Chem. **1864**. 746.
— Vorläufige Notiz über die Verbindungen von Allylen mit Jod, Lieb. Ann. **131**, 123 [1864].
— Untersuchungen über Allylenverbindungen und Derivate des Allylens, Lieb. Ann. **135**, 266 [1865].
— Naphtazarin, Ber. **3**, 905 [1870].
— Nebenprodukte bei der Alizarinfabrikation. Ber. **4**. 108 [1871].
Bemerkungen zur Abhandlung von Böttger und Petersen „Über einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons“, Ber. **4**, 230, 779 [1871].
— Aconsäuren, Ber. **4**, 805 [1871].
— Über Chrysen, Lieb. Ann. **158**, 299 [1871].
— Über Naphtazarin, Lieb. Ann. **162**, 328 [1872].
— Über eine neue Zersetzungsweise des Rosanilins, Ber. **5**, 144 [1872].
— vgl. auch **C. Graebe**.
— und **C. Chojnacki**, Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure, Ber. **4**, 194 [1871].
— — Über Rufiopin, Lieb. Ann. **162**, 321 [1872].

C. Liebermann und **W. A. van Dorp**, Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffs, Ber. 4, 655 [1871].
— — Beiträge zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffs, Lieb Ann. **163**, 97 [1872].
— und **O. Kretschmer**, Nachträgliches über den Propargyläther, Lieb. Ann. **158**, 230 [1871].
O. Liebreich, vgl. **A. Baeyer**.
N. Lubavin, Beiträge zur Geschichte des Pyrrols, Ber. 2, 99 [1869].
— Über Cinchonin-Chinolin, Ber. 2, 400 [1869]; Lieb. Ann. **155**, 311 [1870].
E. Ludwig, vgl. **C. Graebe**.
S. Marasse, Vorläufige Notiz über die Konstitution des rheinischen Buchenholzteerkreosots, Ber. 1, 99 [1868].
— Untersuchungen über das rheinische Buchenholzteerkreosot, Lieb. Ann. **152**, 59 [1869].
— Rheinisches Buchenholzteerkreosot, Ber. 2, 71 [1869].
— Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Stearolsäure, Ber. 2, 359 [1869].
V. Meyer, Über Trimethylglycerammonium, Ber. 2, 186 [1869].
— Über die Dicarbonsäure des Schwefels, Ber. 2, 297 [1869].
— Zur Synthese aromatischer Säuren, Ber. 3, 112, 303 [1870].
— Zur Konstitution des Camphers, Ber. 3, 116 [1870].
— Über die chemische Natur des Chloralhydrats, Ber. 3, 445 [1870].
— Über das Dibrombenzol, Ber. 3, 753 [1870].
— Untersuchungen über die Konstitution der zweifach-substituierten Benzole, Lieb. Ann. **156**, 265 [1870].
— und **E. Ador**, Sulfanilsäure, Ber. 4, 5 [1871].
— — Überführung der Brombenzoesäure in Isophtalsäure, Ber. 4, 259 [1871].
— — Untersuchungen über die Konstitution der zweifach-substituierten Benzole, Lieb. Ann. **159**, 1 [1871].
— und **M. Ascher**, Zur Geschichte der Benzolsulfonsäure, Ber. 4, 323 [1871].
K. Mizerski, Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hydrophtalsäure, Ber. 4, 558 [1871].
R. Mohs, Vorläufige Notiz über Hydroterephtalsäure, Zeitschr. f. Chem. **1867**, 68.
M. Nencki, Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, Ber. 4, 722 [1871]; 5, 45 [1872].
O. Overbeck, Vorläufige Mitteilung über Bromölsäure, Zeitschr. f. Chem. **1865**, 509.
— Über die Abkömmlinge der Ölsäure, Lieb. Ann. **140**, 39 [1866].
A. Schlieper und **A. Baeyer**, Recherches sur le groupe urique, Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] 9, No. 2 [Gent 1860].
H. Schröder, Über die Palmitolsäure, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 144.

O. Schultzen, vgl. **C. Graebe.**

O. Süßenguth, Über die Leinölsäure, Zeitschr. f. Chem. **1865**, 563.

K. Ulrich, Über die Abkömmlinge der Ricinusölsäure, Zeitschr. f. Chem. **1867**, 545.

II. Abhandlungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Straßburg.

A. Baeyer, Über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, 3. Mitt., Ber. **5**, 1094 [1872].

— Über die Verbindungen der Aldehyde und Alkohole mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen, 4. Mitt., Ber. **6**, 220 [1873].

— Untersuchungen über die synthetische Darstellung von aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung, Ber. **7**, 1180, 1409, 1420, 1605 [1874].

I. O. Zeidler, Verbindungen von Chloral mit Brom- und Chlorbenzol.

II. J. Weiler, Über die Einwirkung von Methylal auf Toluol, Benzylchlorid und Diphenyl.

III. A. Baeyer, Aldehyd und Benzol.

IV. O. Fischer, Einwirkung von Chloral und Aldehyd auf Toluol.

V. E. Jäger, Über eine Verbindung von Chloral mit Thymol.

VI. E. ter Meer, Über die Verbindungen von Phenol mit Aldehyden.

VII. W. Hemilian, Synthese des Triphenylmethans und des Methylphenyl-diphenylmethans.

VIII. E. Fischer, Über Fluoresceïn und das Phtaleïn des Orcins.

IX. E. Hepp, Über die Verbindungen von Monochloraldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

X. E. Hepp, Über die Verbindung von Crotonchloral mit Benzol.

XI. J. Grabowski, Über Dinaphtylmethan und einige seiner Derivate.

— Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin, Ber. **7**, 1638 [1874].

— Zur Geschichte des Eosins, Ber. **8**, 146 [1875].

— Darstellung des Brenzkatechins, Ber. **8**, 153 [1875].

— Zur Geschichte des Hydantoins, Ber. **8**, 612 [1875].

— Untersuchungen über die aromatischen Nitrososubstitutionsprodukte, Ber. **8**, 614, 894, 1022, 1026, 1499 [1875].

I. A. Baeyer, Über aromatische Nitrososubstitutionsprodukte.

II. A. Baeyer, Über das Nitrosonaphtalin.

III. C. Schraube, Über Nitrosodimethylanilin.

IV. A. Kopp, Über das Nitrosodiäthylanilin.

V. E. ter Meer, Über das Nitrosophenol.

VI. F. Fuchs, Über das Nitrosonaphtol.

VII. A. Fitz, Über Binitrosoresorcin.
VIII. C. Jaeger, Über das Nitrosophenol.
IX. F. Fuchs, Über das Nitrosonaphtol.
X. C. Kimich, Einwirkung aromatischer Amine auf Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin.
XI. C. Jaeger, Über das Azophenol.
XII. R. Schiff, Über das Nitrosothymol und dessen Derivate.

A. Baeyer und **H. Caro**, Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin, Ber. 7, 809 [1874].

— — Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin und über Nitrosophenol, 2. Mitt., Ber. 7, 963 [1874].

— — Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure, 1. Mitt., Ber. 7, 968 [1874]; 2. Mitt, Ber. 8, 152 [1875].

— und **C. Jaeger**, Über die Amide des Diazobenzols, Ber. 8, 148, 893 [1875].

H. Caro, vgl. **A. Baeyer.**

E. Fischer, Über aromatische Hydrazinverbindungen, Ber. 8, 589, 1005, 1641 [1875].

— Über die Hydrazinverbindungen der Fettreihe, Ber. 8, 1587 [1875].

— vgl. auch **A. Baeyer.**

O. Fischer, Über Methylanthracen und einige Verbindungen desselben, Ber. 8, 675 [1875].

— vgl. auch **A. Baeyer.**

A. Fitz, vgl. **A. Baeyer.**

F. Fuchs, vgl. **A. Baeyer.**

G. Goldschmiedt, Über die Verbindungen von Bromal und Chloral mit Benzol, Ber. 6, 985 [1873].

— Über das Diphenyläthan, Ber. 6, 1501 [1873].

— und **E. Hepp**, Über einen neuen Kohlenwasserstoff der Stilbenreihe, Ber. 6, 1504 [1873].

J. Grabowski, Über einige Naphtalinverbindungen, Ber. 6, 224 [1873].

— Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral, Ber. 6, 225 [1873].

— Über die Einwirkung von Pyromellithsäure auf α-Naphtol, Ber. 6, 1065 [1873].

— Über die Verbindungen von Chloral mit Schwefelsäure, Ber. 6, 1070 [1873].

— vgl. auch **A. Baeyer.**

F. Grimm, Über das Phtaleïn des Hydrochinons und Chinizarin, Ber. 6, 506 [1873].

W. Hemilian, vgl. **A. Baeyer.**

E. Hepp, Über die Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol, Ber. 6, 1439 [1873].

— vgl. auch **A. Baeyer** und **G. Goldschmiedt.**

C. Jaeger, vgl. **A. Baeyer.**
E. Jäger, vgl. **A. Baeyer.**
C. Kimich, vgl. **A. Baeyer.**
A. Kopp, vgl. **A. Baeyer.**
E. ter Meer, vgl. **A. Baeyer.**
R. Schiff, vgl. **A. Baeyer.**
C. Schraube, vgl. **A. Baeyer.**
J. Weiler, vgl. **A. Baeyer.**
O. Zeidler, vgl. **A. Baeyer.**

III. Abhandlungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

G. Alibegoff, Über Uranverbindungen, Lieb. Ann. **233**, 117 [1886].
— Trennung des Urans von den alkalischen Erden und Alkalien und Bestimmung desselben, Lieb. Ann. **233**, 148 [1886].
M. Althausse, vgl. **G. Krüß** und **E. Bamberger.**
B. Aronheim, Über das essigsaure Chlor und Jod Schützenbergers, Ber. **12**, 26 [1879].
— Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcinäther, Ber. **12**, 30 [1879].
— Einwirkung der salpetrigen Säure auf Zinnphenylchlorid, Ber. **12**, 509 [1879].
— Reaktion von Metallchloriden auf Kohlenwasserstoffe, Ber. **12**, 1160 [1879].
O. Aschan, Hydrierung der Benzoesäure, Ber. **24**, 1864, 2617 [1891]; Lieb. Ann. **271**, 231 [1892].
— Über Hydrobenzoesäuren, Ber. **25**, 886, 3658 [1892].
A. Baeyer, Über das Phtalin und das Phtalideïn des Phenols, Ber. **9**, 1230 [1876].
— Über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen, erste Abhandlung, Lieb. Ann. **183**, 1 [1876].
I. Das Fluoresceïn.
II. E. Fischer, Orcinphtaleïn.
— Aldehyd der Phtalsäure, Ber. **10**, 123 [1877].
— Amidophtalsäure, Ber. **10**, 124 [1877].
— Diphenylenglycolsäure, Ber. **10**, 125 [1877].
— Über das Furfurol, 1. Mitt., Ber. **10**, 355 [1877]; 2. Mitt., Ber. **10**, 695 [1877].
— Über die Oxyphtalsäure, Ber. **10**, 1079 [1877].
— Über Regelmäßigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen, Ber. **10**, 1286 [1877].
— Über das Furfurol, 3. Mitt., Ber. **10**, 1358 [1877].
— Synthese des Oxindols, Ber. **11**, 582 [1878].
— Synthese des Isatins und des Indigblaus, Ber. **11**, 1228 [1878].

A. Baeyer, Synthese des Indigblaus, Ber. 11, 1296 [1878].
— Über die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Isatin und verwandte Substanzen, Ber. 12, 456 [1879].
— Über das Diphenylphtalid (Phtalophenon) und das Phenolphtaleïn, Ber. 12, 642 [1879].
— Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus, Ber. 12, 1309 [1879].
— Synthese des Chinolins, Ber. 12, 1320 [1879].
— Über das Verhalten von Indigweiß zu pyroschwefelsaurem Kali, Ber. 12, 1600 [1879].
— Über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen, zweite Abhandlung, Lieb. Ann. 202, 36 [1880].
  I. Abkömmlinge des Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Triphenylmethans gehören.
  II. A. Schillinger, Abkömmlinge des Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Anthracens gehören.
  III. Überführung des Diphenylphtalids in das Phtaleïn des Phenols.
  IV. Das Phtaleïn des Phenols und die Abkömmlinge desselben, welche sich vom Triphenylmethan ableiten.
  V. Die Abkömmlinge des Phenylphtaleïns, welche sich vom Phenylanthracen ableiten.
  VI. J. B. Burkhardt, Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn und seine Derivate.
  VII. C. Schraube, Oxydation des Tetrabromphtaleïns.
  VIII. J. B. Burkhardt, Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Phtaleïn- und Phtalideïnverbindungen.
  IX. Bildung von Oxyanthrachinon beim Erhitzen von Phenolphtaleïn mit konzentrierter Schwefelsäure.
— Über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen, dritte Abhandlung, Lieb. Ann. 202, 153 [1880]. G. Fraude, Das Orthokresolphtaleïn und seine Derivate.
— Über die Beziehungen der Zimtsäure zu der Indigogruppe, Ber. 13, 2254 [1880].
— Darstellung von Skatol aus Indigo, Ber. 13, 2339 [1880].
— Über die Verbindungen der Indigogruppe, erste Abhandlung, Ber. 14, 1741 [1881]; zweite Abhandlung, Ber. 15, 50 [1882].
— Über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen, vierte Abhandlung, Lieb. Ann. 212, 340 [1882].
  1. V. Drewsen, Das Parakresolphtaleïnanhydrid.
  2. Über das Phenolphtaleïnanhydrid und die Konstitution des Fluoresceïns.
— Über die Verbindungen der Indigogruppe, dritte Abhandlung, Ber. 15, 775 [1882].

A. Baeyer, Über die Benzoylessigsäure, vorläufige Mitteilung, Ber. **15**, 2705 [1882].

— Über das Nitrosooxindol und das Nitrosoindoxyl, Ber. **16**, 769 [1883].

— Über die Verbindungen der Indigogruppe, vierte Abhandlung, Ber. **16**, 2188 [1883].

— Zur chemischen Nomenklatur, Ber. **17**, 960 [1884].

— Über einige Derivate des Orthoamidoacetophenons, Ber. **17**, 970 [1884].

— Über Polyacetylenverbindungen, 1. Mitt., Ber. **18**, 674 [1885]; 2. Mitt., Ber. **18**, 2269 [1885].

— Über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins, Ber. **18**, 3454 [1885].

— Über das Trioxim des Phloroglucins, Ber. **19**, 159 [1886].

— Über den Succinylobernsteinsäureäther, Ber. **19**, 428 [1886].

— Über die Konstitution des Benzols, Ber. **19**, 1797 [1886].

— Über ein Kondensationsprodukt von Pyrrol mit Aceton, Ber. **19**, 2184 [1886].

— Polymerisation der Propargylsäure, Ber. **19**, 2185 [1886].

— Über den Schmelzpunkt des Phloroglucins, Ber. **19**, 2186 [1886].

— Über die Konstitution des Benzols, erste Abhandlung: Die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure, Lieb. Ann. **245**, 103 [1888].

— Über die Hydrophtalsäuren, Ber. **21**, 2271 [1888].

— Über die Konstitution des Benzols, zweite Abhandlung: Über die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure (Fortsetzung), Lieb. Ann. **251**, 257 [1889].

— Über die Konstitution des Benzols, dritte Abhandlung, Lieb. Ann. **256**, 1 [1889]. H. Rupe, Über die Reduktionsprodukte der Dichlormuconsäure.

— Über die Konstitution des Benzols, Rede, gehalten bei der Feier zu Ehren August Kekulés, Ber. **23**, 1272 [1890].

— Über die Konstitution des Benzols, vierte Abhandlung, Lieb. Ann. **258**, 1 [1890]. J. Herb, Über die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure.

— Über die Konstitution des Benzols, fünfte Abhandlung: Über die Reduktionsprodukte der Phtalsäure, Lieb. Ann. **258**, 145 [1890].

— Über die Konstitution des Benzols, sechste Abhandlung: Über die Hydronaphtoesäuren, Lieb. Ann. **266**, 169 [1891].
R. Schoder, Über die Reduktionsprodukte der α-Naphtoesäure.
E. Besemfelder, Über die Reduktionsprodukte der β-Naphtoesäure.

— Über die Beziehungen des Succinylobernsteinsäureäthers zu dem Phloroglucin, Ber. **24**, 2687 [1891].

— Über die Konstitution des Benzols, siebente Abhandlung: Über die Reduktionsprodukte der Phtalsäure (zweiter Teil), Lieb. Ann. **269**, 145 [1892].

A. Baeyer, Chinit, der einfachste Zucker aus der Inositgruppe, Ber. **25**, 1037 [1892].
— Synthese des Dihydrobenzols, Ber. **25**, 1840 [1892].
— Synthese des Dihydro-p-xylols, Ber. **25**, 2122 [1892].
— Über die hydrierten Derivate des Benzols, Ber. **26**, 229 [1893].
— Synthese eines Dihydrocymols, Ber. **26**, 232 [1893].
— Ortsbestimmungen in der Terpenreihe, 1. Mitt., Ber. **26**, 820 [1893].
— Über die Konstitution des Benzols, achte Abhandlung, Lieb. Ann. **276**, 255 [1893]. V. Villiger, Über die Hexahydroisophtalsäure.
— Ortsbestimmungen in der Terpenreihe, 2. Mitt., Ber. **26**, 2267 [1893].
3. Mitt., Ber. **26**, 2558 [1893].
4. Mitt., Cistransisomerie in der Terpenreihe, Ber. **26**, 2861 [1893].
— Über die Konstitution des Benzols, neunte Abhandlung: Über die Reduktionsprodukte des Benzols, Lieb. Ann. **278**, 88 [1893].
— Ortsbestimmungen in der Terpenreihe, 5. Mitt. (Dipenten und Terpinolen), Ber. **27**, 436 [1894].
6. Mitt. (Eucarvon), Ber. **27**, 810 [1894].
7. Mitt. (Terpenone der Carvonreihe), Ber. **27**, 1915 [1894].
8. Mitt. (Carvestren), Ber. **27**, 3485 [1894].
9. Mitt. (Bisnitrosylverbindungen), Ber. **28**, 639 [1895].
10. Mitt., A. Baeyer und F. Henrich, Beiträge zur Geschichte des Pulegons, Ber. **28**, 652 [1895].
11. Mitt., Über die Konstitution des Carons, Ber. **28**, 1586 [1895].
12. Mitt., A. Baeyer und F. Blau, Über Derivate des $\Delta^{4(8)}$-Terpenols, Ber. **28**, 2289 [1895].
13. Mitt., Über Caron und Pinen, Ber. **29**, 3 [1896].
14. Mitt., E. Oehler, Menthon und Tetrahydrocarvon, Ber. **29**, 27 [1896].
15. Mitt., Über α-Pinonsäure, Ber. **29**, 326 [1896].
16. Mitt., A. Baeyer und B. Prentice, Beiträge zur Geschichte des Pulegons, Ber. **29**, 1078 [1896].
17. Mitt., 1. Über α-Pinonsäure, 2. Pinoylameisensäure, Ber. **29**, 1907 [1896].
18. Mitt., V. Villiger, Über die Nopinsäure, Ber. **29**, 1923 [1896].
19. Mitt., Über das Pinen, Ber. **29**, 2775 [1896].
20. Mitt., A. Baeyer und W. Ipatiew, Über die Caronsäure, Ber. **29**, 2796 [1896].
— Über den Doppelaldehyd der Korksäure, Ber. **30**, 1962 [1897].
— Ortsbestimmungen in der Terpenreihe, 21. Mitt., A. Baeyer und V. Villiger, Überführung der monocyklischen Terpene in die zugehörigen Benzolderivate, Ber. **31**, 1401 [1898].
22. Mitt., A. Baeyer und V. Villiger, Zweite Mitteilung über die Überführung der monocyklischen Terpene in Benzolderivate, Ber. **31**, 2067 [1898].

23. Mitt., A. Baeyer und C. Baumgärtel, Über Oxycaron und Ketoterpin, Ber. **31**, 3208 [1898].

24. Mitt., A. Baeyer und V. Villiger, Über die erschöpfende Bromierung von Isogeraniolen und Ionen, Ber. **32**, 2429 [1899].

A. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe, 25. Mitt., Über ε-Lactone, Ber. **32**, 3619 [1899]. O. Seuffert, Über das ε-Lacton der 2, 6-Dimethyloctan-3-olsäure.

— Zur Geschichte des Indigos, Vortrag, Ber. **33**, Sonderheft pag. LI [1900].

— Systematik und Nomenklatur bicyklischer Kohlenwasserstoffe, Ber. **33**, 3771 [1900].

— Dibenzalaceton und Triphenylmethan, 7. Mitt.[1]), Ber. **38**, 569 [1905]. 8. Mitt., Ber. **38**, 1156 [1905].

— vgl. auch **M. v. Pettenkofer.**

— und **P. Becker**, Paranitrobenzaldehyd und Aceton, Ber. **16**, 1968 [1883].

— und **F. Bloem,** Über Orthoamidophenylpropiolsäure und ihre Derivate, Ber. **15**, 2147 [1882].

— — Über die Bildung von Indigo aus Orthoamidoacetophenon, Ber. **17**, 963 [1884].

— und **G. v. Brüning**, Über die Konstitution der Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers, Ber. **24**, 2692 [1891].

— und **J. B. Burkhardt,** Über das Diimidophtaleïn des Phenols, Ber. **11**, 1297 [1878].

— — Dioxybenzophenon aus Phenolphtaleïn, Ber. **11**, 1299 [1878].

— und **H. Caro,** Indol aus Äthylanilin, Ber. **10**, 692 [1877].

— — Über die Synthese des Indols aus Abkömmlingen des Anilins, Ber. **10**, 1262 [1877].

— und **W. Comstock,** Über Oxindol und Isatoxim, Ber. **16**, 1704 [1883].

— und **V. Drewsen**, Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd, Ber. **15**, 2856 [1882].

— — Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd, Ber. **16**, 2205 [1883].

— und **P. Fritsch,** Über die o-Oxyphenylessigsäure und ihre Derivate, Ber. **17**, 973 [1884].

— und **B. Homolka,** Über das Chinisatin, Ber. **16**, 2216 [1883]; **17**, 985 [1884].

— und **O. R. Jackson,** Über die Synthese der Homologen des Hydrocarbostyrils und des Chinolins, Ber. **13**, 115 [1880].

— — Über die Synthese des Methylketols, eines Isomeren des Skatols, Ber. **13**, 187 [1880].

---

[1]) 1. bis 6. Mitt. vgl. A. Baeyer und V. Villiger.

A. Baeyer, R. Jay und **L. Jackson,** Die Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers, Ber. 24, 2690 [1891].

— und **E. Knorr,** Die Methylester der wahren Nitrosophenole und das o-Nitrosophenol, Ber. 35, 3034 [1902].

— und **E. Kochendoerfer,** Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin, Ber. 22, 2189 [1889].

— — Über das Phtaleïn des Brenzkatechins, Ber. 22, 2196 [1889].

— und **L. Landsberg,** Über Synthesen mittelst des Phenylacetylens und seiner Derivate, Ber. 15, 57, 212 [1882].

— und **M. J. Lazarus,** Über Kondensationsprodukte des Isatins, Ber. 18, 2637 [1885].

— und **H. v. Liebig,** Über den Doppelaldehyd der Adipinsäure, Ber. 31, 2106 [1898].

— und **R. Löhr,** Über das Paraamidotriphenylcarbinol, Ber. 23, 1621 [1890].

— und **O. Manasse,** Über die Einwirkung von Nitrosochlorid auf Menthon, Ber. 27, 1912 [1894].

— und **A. Noyes,** Über die Succinylobernsteinsäure, Ber. 22, 2168 [1889].

— und **S. Oekonomides,** Über das Isatin, Ber. 15, 2093 [1882].

— und **C. Pape,** Über Derivate des Orthoxylols, Ber. 17, 447 [1884].

— und **W. H. Perkin jun.,** Über Benzoylessigsäure, Ber. 16, 2128 [1883]; 17, 59 [1884].

— — Über Derivate des Hydrindonaphtens, Ber. 17, 122 [1884].

— — Über Synthesen von Naphtalinderivaten, Ber. 17, 448 [1884].

— und **C. Schraube,** Über Bromrosochinon aus Phenolphtaleïn, Ber. 11, 1301 [1878].

— und **O. Seuffert,** Erschöpfende Bromierung des Menthons, Ber. 34, 40 [1901].

— und **P. Tönnies,** Über Furfurangelikasäure und Furfurbutylen, vorläufige Mitteilung, Ber. 10, 1364 [1877].

— und **F. Tutein,** Über die Reduktionsprodukte der Oxyphtalsäure, Ber. 22, 2178 [1889].

— und **V. Villiger,** Über das β-Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure, Ber. 30, 1954 [1897].

— — Über cis- und trans-Isomerie bei Lactonen, Ber. 30, 1958 [1897].

— — Über die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone, Ber. 32, 3625 [1899]; 33, 124, 858 [1900].

— — Benzoylwasserstoffsuperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft, Ber. 33, 1569 [1900].

— — Über die Nomenklatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde, Ber. 33, 2479 [1900].

— — Über die Einwirkung des Permanganats auf Wasserstoffsuperoxyd und auf die Carosche Säure, Ber. 33, 2488 [1900].

— — Über Diäthylperoxyd, Ber. 33, 3387 [1900].

— — Über das Hydrat des Sulfurylchlorids, Ber. 34, 736 [1901].

A. Baeyer und **V. Villiger**, Über Äthylhydroperoxyd, Ber. **34**, 738 [1901].
— — Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd, Ber. **34**, 749 [1901].
— — Über die salpetrige Säure, Ber. **34**, 755 [1901].
— — Über Persäuren und Peroxydsäuren zweibasischer organischer Säuren, Ber. **34**, 762 [1901].
— — Über die Sulfomonopersäure (Carosche Säure), Ber. **34**, 853 [1901].
— — Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, 1. Mitt., Ber. **34**, 2679 [1901]; 2. Mitt., Ber. **34**, 3612 [1901]; 3. Mitt., Ber. **35**, 1201 [1902].
— — Über die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Eine Erwiderung, Ber. **34**, 2769 [1901].
— — Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Ein Beitrag zur Farbtheorie, Ber. **35**, 1189 [1902].
— — Triphenylmethan und konzentrierte Schwefelsäure, Ber. **35**, 1754 [1902].
— — Dibenzalaceton und Triphenylmethan, 2. Mitt., Ber. **35**, 3013 [1902].
— — Über Ozonsäure, Ber. **35**, 3038 [1902].
— — Dibenzalaceton und Triphenylmethan, 3. Mitt. (zum Teil bearbeitet von R. Hallensleben), Ber. **36**, 2774 [1903]; 4. Mitt., Ber. **37**, 597 [1904].
— — Über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe, Ber. **37**, 1183 [1904].
— — Dibenzalaceton und Triphenylmethan, 5. Mitt., Ber. **37**, 2848 [1904]; 6. Mitt. (bearbeitet von H. Bassett jun.), Ber. **37**, 3191 [1904].
— und **E. Wirth**, Über m-Dichlor- und Dibromindigo, Lieb. Ann. **284**, 154 [1894].
H. v. Baeyer und **K. A. Hofmann**, Acetophosphorige Säure, Ber. **30**, 1973 [1897].
J. Bailey, vgl. **J. Thiele**.
O. Baltzer, vgl. **H. v. Pechmann**.
E. Bamberger, Über die Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfurethan), Ber. **15**, 2164 [1882].
— Über Dicyandiamid, Ber. **16**, 1074, 1459 [1883].
— Über Melanurensäure, Ber. **16**, 1703 [1883].
— Zur Kenntnis des Triamidophenols, Ber. **16**, 2400 [1883].
— Über Reten, Ber. **17**, 453 [1884]; **18**, 81 [1885].
— Über gemischte Azoverbindungen, Ber. **17**, 2415 [1884].
— Über eine Farbenreaktion von Orthodiketonen, Ber. **18**, 865 [1885].
— Verhalten der Anisole bei höherer Temperatur, Ber. **19**, 1818 [1886].

E. Bamberger, Einwirkung von Cyankalium auf Orthonitrobenzylchlorid, Ber. **19**, 2635 [1886].
— Jodäthylate des Sparteïns, Lieb. Ann. **235**, 368 [1886].
— Neue Synthese des Guanylharnstoffs, Ber. **20**, 68 [1887].
— Zur Kenntnis aromatischer Nitrile, Ber. **20**, 1702 [1887].
— Über Hydroderivate aromatischer Basen, Ber. **20**, 2915 [1887].
— Zur Kenntnis des Chinolins, Ber. **20**, 3338 [1887].
— Formulierung der Campherbasen, Ber. **21**, 1125 [1888].
— Reduktion von Chinolinderivaten, Ber. **22**, 353 [1889].
— Über Fichtelit, Ber. **22**, 635 [1889].
— Beziehungen zwischen Eigenschaften und Konstitution hydrierter Basen, Ber. **22**, 767 [1889].
— Über Camphersäure, Ber. **23**, 218 [1890].
— Spaltung des alicyklischen 1,5-Tetrahydronaphtylendiamins in seine optisch aktiven Komponenten, Ber. **23**, 291 [1890].
— Synthese des Ammelins und der Cyanursäure, Ber. **23**, 1856 [1890].
— Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme, Ber. **23**, 337 [1890]; Lieb. Ann. **257**, 1 [1890].
— Konstitution des Naphtalins, Ber. **23**, 692 [1890].
— Über Piperylbiguanid, Ber. **24**, 605 [1891].
— Über 1,2,4-Trimethyl-p-phenylendiamin, Ber. **24**, 1645 [1891].
— Konstitution fünfgliedriger Ringsysteme, Ber. **24**, 1758 [1891]; Lieb. Ann. **273**, 373 [1893].
— Über „alicyklische Homologie", Ber. **24**, 1897 [1891].
— Wirkung der Wasserstoffaddition auf tricyklische Systeme, Ber. **24**, 2463 [1891].
— Symmetrisches Bisphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds, Ber. **24**, 3260 [1891].
— Verhalten des Diazobenzols gegen β-Ketonsäuren, Ber. **25**, 3547 [1892].
— Über Imidazole, Lieb. Ann. **273**, 267 [1893].
— vgl. auch **A. Einhorn.**
— und **M. Althausse,** Über α-Tetrahydronaphtylamin, Ber. **21**, 1786, 1892 [1888].
— und **J. Bammann,** Über ac. 1,5-Tetrahydronaphtylendiamin und ac. Tetrahydro-α-naphtylamin, Ber. **22**, 951 [1889].
— und **B. Berlé,** Verhalten von Carvacrol gegen Reduktionsmittel, Ber. **24**, 3208 [1891].
— — Über Benzimidazole, Ber. **25**, 274 [1892].
— — Spaltung des Imidazolringes, Ber. **25**, 278 [1892].
— — Über Dibenzoyldiamidoäthylen, Ber. **25**, 3653 [1893].
— — Die α-ständige Methylgruppe der Benzimidazole und das Verhalten der letzteren bei der Oxydation, Lieb. Ann. **273**, 303 [1893].
— — Aufspaltung des Imidazolringes, Lieb. Ann. **273**, 342 [1893].

E. Bamberger und **B. Berlé**, Produkte der Addition von Chloral an Chinolinbasen und Benzimidazole, Lieb. Ann. 273, 364 [1893].
— und **O. Boekmann**, Über β-Naphtalinaldehyd, Ber. 20, 1115 [1887].
— — Einwirkung von Natrium auf alkoholisches β-Naphtonitril, Ber. 20, 1711 [1887].
— und **F. Bordt**, α-Tetrahydronaphtylamin, Ber. 22, 625 [1889].
— — Aromatisches α-Tetrahydronaphtol, Ber. 23, 215 [1890].
— und **C. Burgdorf**, Über Amidochrysen, Ber. 23, 1006 [1890].
— — Zur Kenntnis des Chrysens, Ber. 23, 2433 [1890].
— und **A. Calman**, Über gemischte Azoverbindungen, Ber. 18, 2563 [1885].
— und **F. Chattaway**, Abbau des Chrysens, Ber. 26, 1745 [1893].
— — Über Picen, Ber. 26, 1751 [1893]; Lieb. Ann. 284, 52 [1895].
— und **W. Dieckmann**, Neue Synthese der Guanamine; Mechanismus ihrer Bildungsweise, Ber. 25, 534 [1892].
— — Über Biguanid, Ber. 25, 543 [1892].
— — Tetrahydrür des Isochinolins, Ber. 26, 1205 [1893].
— und **W. Filehne**, Beziehungen zwischen physiologischen Eigenschaften und Konstitution hydrierter Basen, Ber. 22, 777 [1889].
— und **W. Frew**, Synthese des Isocumarins und einiger Abkömmlinge des Isochinolins, Ber. 27, 198 [1894].
— und **C. Goldschmidt**, Äthyl-α-naphtylamin, Ber. 24, 2469 [1891].
— und **P. de Gruyter**, Konstitution der Cyanphenylhydrazine und der aus ihnen darstellbaren Triazokörper, Ber. 26, 2385 [1893].
— — Über Formazylmethylketon, Ber. 26, 2783 [1893].
— und **H. Helwig**, Hydrierung sekundärer und tertiärer Alkylderivate des α-Naphtylamins, Ber. 22, 1311 [1889].
— — Hydrierte Naphtobenzylamine, Ber. 22, 1912 [1889].
— und **F. Hoffmann**, Dihydroanthrol und Dihydroanthramin, Ber. 26, 3068 [1893].
— und **S. C. Hooker**, Über Reten, Ber. 18, 1024, 1030, 1750 [1885]; Lieb. Ann. 229, 102 [1885].
— und **J. Hoskyns-Abrahall**, 1,5 ac.-Tetrahydronaphtylendiamin, Ber. 22, 943 [1889].
— und **M. Kitschelt**, Alicyklisches und aromatisches Tetrahydro-β-naphtylamin, Ber. 23, 876 [1890].
— — Aromatisches β-Tetrahydronaphtol, Ber. 23, 885 [1890].
— — Verhalten des Naphtalins und Anthracens bei der Reduktion, Ber. 23, 1561 [1890].
— — Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon, Ber. 25, 133, 888 [1892].
— — Überführung von Naphtalin in Isochinolin, Ber. 25, 1138 [1892].
— — Synthese des Chinolins (und Skatols), Ber. 27, 3421 [1894].
— und **J. Kranzfeld**, Über Chrysen, Ber. 18, 1931 [1885].

E. Bamberger und **F. Kuhlemann,** Diformazyl und seine Beziehungen zum Diamidrazon, Ber. **26**, 2978 [1893].

— und **K. Landsteiner,** Verhalten des Diazobenzols gegen Kaliumpermanganat, Ber. **26**, 482 [1893].

— und **F. Lengfeld,** Charakteristik des Hydrierungsprozesses, Ber. **23**, 1124 [1890].

— — Neue Reduktionsprodukte des Chinolins, Ber. **23**, 1138 [1890].

— und **W. Lodter,** Über die Einwirkung von Natrium und Alkohol auf α-Naphtonitril, Benzonitril und Tolunitril, Ber. **20**, 1703 [1887].

— — Über die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, Ber. **20**, 3073 [1887].

— — Reduktion aromatischer Säurethiamide, Ber. **21**, 51 [1888].

— — Über α-Naphtalinaldehyd, Ber. **21**, 256 [1888].

— — Charakteristik partiell hydrierter aromatischer Substanzen, Ber. **21**, 836 [1888].

— — Alicyklisches β-Tetrahydronaphtol und sekundäre Ringalkohole, Ber. **23**, 197 [1890].

— — Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Menthol und Borneol, Ber. **23**, 213 [1890].

— — Ringförmiges Analogon des Äthylens, Ber. **24**, 1887 [1891].

— — Dihydronaphtalin und Derivate, Ber. **26**, 1833 [1893].

— — Alicyklische Naphtalinderivate, Lieb. Ann. **288**, 74 [1895].

— und **J. Lorenzen,** Über Benzimidazole, Ber. **25**, 269 [1892].

— — Formazylmethylketon, Ber. **25**, 3539 [1892].

— — Konstitution, Bildungsmodus und die Imidgruppe der Benzimidazole, Lieb. Ann. **273**, 269 [1893].

— und **F. Meimberg,** Umwandlung von Anilin in Nitrobenzol, Ber. **26**, 496 [1893].

— und **J. Müller,** Verhalten des Diazobenzols gegen Acetaldehyd, Brenztraubensäure und das Phenylhydrazon der letzteren, Ber. **27**, 147 [1894].

— und **R. Müller,** Über das sogenannte Carbonylcarbazol (Carbazolblau), Ber. **20**, 1903 [1887].

— — β-Tetrahydronaphtylamin, Ber. **21**, 847, 1112 [1888].

— — Zur Kenntnis des Phtalimids, Ber. **21**, 1888 [1888].

— — Hydrierung alkylierter β-Naphtylamine, Ber. **22**, 1295 [1889].

— — Tetrahydrüre des β-Naphtochinolins und β-Naphtochinaldins, Ber. **24**, 2641 [1891].

— — Oktohydrüre des β-Naphtochinolins, Ber. **24**, 2648 [1891].

— und **M. Philip,** Über das Pyren, Ber. **19**, 1427, 1995, 3036 [1886]; **20**, 365 [1887]; Lieb. Ann. **240**, 147 [1887].

— — Konstitution des Acenaphtens und der Naphtalsäure, Ber. **20**, 237 [1887].

E. Bamberger und **W. Jay Schieffelin,** Hydrierung von Ortho- und Paranaphtylendiamin und 2,7-Naphtylendiamin, Ber. **22**, 1374 [1889].

— und **L. Seeberger,** Zur Kenntnis der Dicyandiamide, Ber. **24**, 899 [1891]; **26**, 1583 [1893].

— — Ringsynthesen, Ber. **25**, 525 [1892].

— und **H. Sternitzki,** Dihydromethylketol, Ber. **26**, 1291 [1893].

— und **L. Stettenheimer,** Tetrahydro-α-naphtochinolin, Ber. **24**, 2472 [1891].

— — Aromatisches Oktohydro-α-naphtochinolin, Ber. **24**, 2481 [1891].

— und **L. Storch,** Verhalten von Diazobenzol gegen Ferricyankalium, Ber. **26**, 471 [1893].

— und **L. Strasser,** Über Fichtelit, Ber. **22**, 3361 [1889].

— — Oktohydrüre des β-Naphtochinaldins, Ber. **24**, 2662 [1891].

— und **E. Wheelwright,** Verhalten des Diazobenzols gegen Acetessigäther, Ber. **25**, 3201 [1892].

— und **S. Williamson,** β-Diäthylnaphtylamin und Hydrierungsprodukte, Ber. **22**, 1760 [1889].

— — Über Dekahydrochinolin, Ber. **27**, 1458 [1894].

— und **H. Witter,** Über Formazylphenylketon, Ber. **26**, 2786 [1893].

— und **P. Wulz,** Vierfach hydriertes o-Amidochinaldin, Ber. **24**, 2049 [1891].

— — Über Homologe des Tetrahydrochinolins, Ber. **24**, 2055 [1891].

— — Zur Charakteristik des Methylparatoluidins, Ber. **24**. 2077 [1891].

— — Zur Kenntnis des Acetons, Ber. **24**, 2793 [1891].

— und **E. A. Zumbro,** Über Dihydromethylketol. Ein Beitrag zur Kenntnis alicyklischer Homologie, Ber. **26**, 1285 [1893].

J. Bammann, vgl. **E. Bamberger.**

E. Banzhaf, vgl. **E. Besthorn.**

W. Barlow, vgl. **J. Thiele.**

A. Basler, Über Kondensationsprodukte des p-Nitrobenzylalkohols, Ber. **16**, 2714 [1883].

— Beiträge zur Kenntnis substituierter β-Lactone der aromatischen Reihe und Derivate der Zimtsäure, Ber. **16**, 3001 [1883]; **17**, 1494 [1884].

H. Bassett jun., vgl. **A. Baeyer.**

E. Bauer, vgl. **A. Einhorn.**

E. Baumeister, vgl. **A. Einhorn.**

C. Baumgärtel, vgl. **A. Baeyer.**

E. Baur, Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 180 [1895].

— Bestimmung einiger Leitfähigkeiten, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 183 [1895].

— Über die Leitfähigkeit des Nitramids, Lieb. Ann. **296**, 95 [1897].

E. Baur, Bestimmung der Affinitätsgrößen und Dissoziationswärmen einiger Stickstoffsäuren, Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 409 [1897].

P. Becker, Über das Metanitrodiphenylmethan, Ber. **15**, 2090 [1882].

— vgl. auch **A. Baeyer.**

K. Bedall, vgl. **O. Fischer.**

C. J. Bell, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zuckersäure und zuckerartige Substanzen, Ber. **12**, 1271 [1879].

G. Bellenot, vgl. **W. H. Perkin** jun.

G. Bender, Über Kohlensäureäther, Ber. **19**, 2265, 2950 [1886].

— Über substituierte Chlorstickstoffe, Ber. **19**, 2272 [1886].

— Über Rhodanwismut, Ber. **20**, 723 [1887].

— Nichtexistenz des Chromheptasulfids, Ber. **20**, 726 [1887].

— Einwirkung des Monochloracetessigäthers auf Phenylhydrazin, Ber. **20**, 2747 [1887].

A. Beran, vgl. **C. Wurster.**

B. Berlé, vgl. **E. Bamberger.**

C. Bernhart, vgl. **W. H. Perkin** jun.

E. Besemfelder, vgl. **A. Baeyer.**

E. Besthorn, Reduktion der Chinolinsäure, Ber. **28**, 3151 [1895].

— Über Hexahydrochinolinsäuren, Ber. **29**, 2662 [1896].

— vgl. auch **E. Fischer** und **O. Fischer.**

—, **E. Banzhaf** und **G. Jaeglé**, Über das γ-ortho-Oxyphenylchinolin und das γ-meta-Oxyphenylchinolin, Ber. **27**, 3035 [1894].

— und **H. Byvanck**, Über Amido-α-oxylepidin und Lepidinsäure, Ber. **31**, 796 [1898].

— und **E. Garben**, Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin, Ber. **33**, 3439 [1900].

— — Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf meta-Phenylendiamin, Ber. **33**, 3448 [1900].

— und **G. Jaeglé**, Über das γ-para-Oxyphenylchinolin, Ber. **27**, 907 [1894].

— und **J. Ibele**, Neue Klasse von Farbstoffen aus Chinolin-α-carbonsäuren, Ber. **37**, 1236 [1904].

C. Beyer, Über Chinolinderivate aus β-Diketonen, Ber. **20**, 1767 [1887].

— Mechanismus der Hantzschschen Pyridinsynthesen. Ber. **24**, 1662 [1891].

— vgl. auch **L. Claisen.**

R. Bihan, vgl. **J. Thiele.**

E. Bischkopff, vgl. **W. Koenigs.**

A. Bishop, vgl. **L. Claisen.**

F. Blau, vgl. **A. Baeyer.**

J. Bloch, vgl. **H. Wieland.**

F. Bloem, vgl. **A. Baeyer.**

A. Bode, vgl. **R. Willstätter.**
O. Boekmann, vgl. **E. Bamberger.**
M. Bösler, Über Cuminoin und Anisoin, Ber. **14**, 323 [1881].
— vgl. auch **E. Fischer.**
C. Böttinger, Bildungsweise der Uvinsäure (Pyrotritarsäure), Ber. **13**, 1969 [1880].
— Konstitution der Uvitoninsäure, Ber. **13**, 2032 [1880].
— Synthetische Pyridintricarbonsäure, Ber. **13**, 2048 [1880].
— Synthese des Chinolins, Ber. **13**, 2165 [1880].
— Über α-Oxyuvitinsäuredimethyläther, Ber. **13**, 2345 [1880].
— Über eine Bildungsweise des Pyrrols, Ber. **14**, 48 [1881].
— Synthetische Picolinmonocarbonsäure und Pyridindicarbonsäure, Ber. **14**, 67 [1881].
— Über Äthylidenbernsteinsäure, Ber. **14**, 87 [1881].
— Über Aniluvitoninsäure, Ber. **14**, 90, 133 [1881].
— Über Oxyäthylidenbernsteinsäure, Ber. **14**, 148 [1881].
— Über Brenztraubensäureäthyläther, Ber. **14**, 316 [1881].
— Über Tartronsäure, Ber. **14**, 729 [1881].
— Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffe in fette Keton- und Aldehydsäuren, Ber. **14**, 1235, 1595 [1881].
— Über den Zucker der Eichenrindegerbsäure, Ber. **14**, 1598 [1881].
— Über einige Brenztraubensäureverbindungen, Ber. **14**, 1599 [1881].
F. Bordt, vgl. **E. Bamberger.**
E. Brandis, Kondensationen mit α-Naphtalinaldehyd, Ber. **22**, 2148 [1889].
J. Brandl, Zusammensetzung der Mineralien der Kryolithreihe, Lieb. Ann. **213**, 1 [1882].
J. Brantl, vgl. **A. Einhorn.**
F. Breest, vgl. **W. Dieckmann.**
E. Brömme, vgl. **L. Claisen.**
G. v. Brüning, vgl. **A. Baeyer.**
W. Bruns, vgl. **O. v. d. Pfordten.**
K. Buchka, Über Galleïn und Coeruleïn, Ber. **14**, 1326 [1881]; Lieb. Ann. **209**, 339 [1881].
E. Buchner, Einwirkung von Diazoessigäther auf die Äther ungesättigter Säuren, Ber. **22**, 842 [1889]; **23**, 701 [1890]; **27**, 868, 877, 879 [1894]; **28**, 221 [1895].
— Über ein Isomeres des Glyoxalins, Ber. **22**, 2165 [1889].
— Acetylendicarbonsäureäther und Phenylhydrazin, Ber. **22**, 2929 [1889].
— Über das Pyrazol. (In Gemeinschaft mit M. Fritsch, A. Papendieck und H. Witter.) Lieb. Ann. **273**, 214 [1892].
— Über cis-Glutaconsäure, Ber. **27**, 881 [1894].
— Über am Kohlenstoff phenylierte Pyrazole, Ber. **27**, 3247 [1894].
— Einwirkung von Diazoessigester auf Pikrinsäure, Ber. **27**, 3250 [1894].
— Über Quecksilberdiazoessigester, Ber. **28**, 215 [1895].

E. Buchner, Polycarbonsäuren des Trimethylens (vollendet in Kiel), Lieb. Ann. **284**, 197 [1895].

— vgl. auch **Th. Curtius.**

— und **H. Dessauer,** Carbonsäuren des Phenyltrimethylens, Ber. **25**, 1147 [1892].

— — Über 5-Phenylpyrazol, Ber. **26**, 258 [1893].

— — Verhalten des Diazoessigesters gegen ungesättigte Säureester, Ber. **27**, 877, 879 [1894].

— und **M. Fritsch,** Über 4-Phenylpyrazol, Ber. **26**, 256 [1893].

— — Synthese der Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonsäure, Lieb. Ann. **273**, 252 [1892].

— — Darstellung und Derivate des freien Pyrazols, Lieb. Ann. **273**, 256 [1893].

— und **A. Papendieck,** Synthese der Pyrazolin-3, 5-dicarbonsäure, Lieb. Ann. **273**, 232 [1893].

— — Synthese der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure, Lieb. Ann. **273**, 246 [1893].

— — Über trans-1, 2-Trimethylendicarbonsäure, Lieb. Ann. **284**, 212 [1895].

— — Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester, Ber. **28**, 221 [1895].

— und **H. Witter,** Symmetrische Trimethylentricarbonsäuren, Ber. **23**, 2583 [1890].

— — Synthese der Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonsäure, Lieb. Ann. **273**, 239 [1893].

— — Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester, Ber. **27**, 868 [1894].

— — Über trans-1, 2, 3-Trimethylentricarbonsäure, Lieb. Ann. **284**, 219 [1895].

O. Buhlmann, vgl. **A. Einhorn.**

R. S. Bull, vgl. **A. Einhorn.**

C. Burgdorf, vgl. **E. Bamberger.**

J. B. Burkhardt, vgl. **A. Baeyer.**

R. S. Burton, Derivate des Benzils, Ber. **16**, 2232 [1883].

— vgl. auch **H. v. Pechmann.**

A. Busch, vgl. **W. Koenigs.**

H. Byvanck, Derivate des β-Äthyllepidins, Ber. **31**, 2143 [1898].

— vgl. auch **E. Besthorn.**

A. Calman, vgl. **E. Bamberger.**

R. Carl, vgl. **W. Koenigs.**

H. Caro, vgl. **A. Baeyer.**

F. Chattaway, vgl. **E. Bamberger.**

L. Claisen, Einwirkung von Aldehyden auf Phenole, Ber. **19**, 3316 [1886].

— Kondensation der Aldehyde mit Phenolen und aromatischen Aminen, Lieb. Ann. **237**, 261 [1887].

L. Claisen, Über die Addition von Äthylmalonat an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung, Journ. f. pr. Chem. **35**, 413 [1887].
— Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone, Ber. **20**, 252 [1887].
— Einwirkung von Natriumalkylaten auf Benzaldehyd, Ber. **20**, 646 [1887].
— Einführung von Säureradikalen in Ketone, Ber. **20**, 655 [1887].
— Sur l'introduction des radicaux acides dans les molécules des acétones, Bull. soc. chim. [3] **1**, 496 [1889].
— Umwandlung des Acetonoxaläthers in symmetrische Oxytoluylsäure, Ber. **22**, 3271 [1889].
— Zur Darstellung der Zimtsäure und ihrer Homologen, Ber. **23**, 976 [1890].
— Einwirkung des Ameisenäthers auf Campher, Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wissensch. **20**, 445 [1890].
— * Verseifbarkeit organischer Säureäther durch essigsaure Alkalien, Ber. **24**, 127 [1891].
— * Über gefärbte Abkömmlinge des Acetonoxaläthers, Ber. **24**, 128 [1891].
— * Darstellung von Furfuracrylsäureäther, Ber. **24**, 143 [1891].
— * Über die Isoxazole, Ber. **24**, 3900 [1891].
— * Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther, Ber. **25**, 1760 [1892].
— * Benzoylierung des Benzoylacetons, Ber. **26**, 1879 [1893].
— * Zur Kenntnis der 1,3-Diketone, Lieb. Ann. **277**, 162 [1893].
— * Zur Kenntnis der Pyrazolreihe, Lieb. Ann. **278**, 261 [1894].
— * Einwirkung von Oxaläther auf Dibenzylketon, Ber. **27**, 1353 [1894].
— * Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen, Lieb. Ann. **281**, 306 [1894].
— und **C. Beyer,** Einführung von Säureradikalen in Ketone, Ber. **20**, 2178 [1887].
— — Zur Kenntnis der gemischten Azoverbindungen, Ber. **21**, 1617 [1888].
— und **A. W. Bishop,** Über den Campheraldehyd (Formylcampher) $C_{10}H_{15}O \cdot COH$, Ber. **22**, 533 [1889].
— und **E. Brömme,** Einwirkung des Oxaläthers auf Acetophenon, Ber. **21**, 1131 [1888].
— und **E. F. Ehrhardt,** Darstellung des Acetylacetons und seiner Homologen, Ber. **22**, 1009 [1889].
— und **Th. Ewan,** * Einwirkung des Oxaläthers auf Dibenzylketon, Lieb. Ann. **284**, 245 [1895].
— und **L. Fischer,** Über den Benzoylaldehyd $C_6H_5COCH_2COH$, Ber. **20**, 2191 [1887]; **21**, 1135 [1888].

Anmerkung: Die mit * bezeichneten Abhandlungen sind zwar erst nach dem Weggange Claisens von München (von Aachen aus) publiziert, jedoch sämtlich im Münchener Laboratorium ausgeführt worden.

L. Claisen und **E. Hori**, * Über eine Synthese der Aconitsäure, Ber. **24**, 120 [1891].

— — Einwirkung von Hydroxylamin auf den Acetessigaldehyd, Ber. **24**, 139 [1891].

— und **O. Lowman**, Neue Bildungsweise des Benzoylessigäthers, Ber. **20**, 651 [1887].

— — Zur Kenntnis des Benzoylacetons, Ber. **21**, 1149 [1888].

— und **O. Manasse**, Zur Kenntnis der Nitrosoketone, Ber. **20**, 2194 [1887].

— — Überführung von Ketonen in Nitrosoketone, Ber. **22**, 526 [1889].

— — Über Nitrosocampher und Campherchinon, Ber. **22**, 530 [1889].

— — * Über Isonitrosocampher und seine Umwandlungsprodukte, Lieb. Ann. **274**, 71 [1893].

— — * Einwirkung von Chlor auf die Isonitrosoketone, Lieb. Ann. **274**, 95 [1893].

— und **L. Meyerowitz**, Über einige Ketoaldehyde, Ber. **22**, 3273 [1889].

— und **R. Stock**, * Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd $C_6H_5COCH_2COH$, Ber. **24**, 130 [1891].

— und **N. Stylos**, Einwirkung von Oxaläther auf Aceton, Ber. **20**, 2188 [1887]; **21**, 1141 [1888].

— — Über den Acetessigaldehyd, Ber. **21**, 1144 [1888].

— und **W. Zedel**, Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Natriumverbindungen des Acetylacetons, des Acetessigäthers und des Malonsäureäthers, Ber. **21**, 3397 [1888].

— — * Über Phenylisoxazolon, Ber. **24**, 140 [1891].

A. Clever, vgl. **W. Muthmann**.

J. Cobliner, vgl. **A. Einhorn**.

F. Coblitz, vgl. **A. Einhorn**.

F. B. Cohen, vgl. **H. v. Pechmann**.

J. W. Comstock, vgl. **A. Baeyer** und **W. Koenigs**.

E. Corleis, Über die Schwefelverbindungen des Wolframs, Lieb. Ann. **232**, 244 [1886].

H. Cornelius, vgl. auch **H. v. Pechmann**.

— und **B. Homolka**, Über Hydrazoine, Ber. **19**, 2239 [1885].

— und **R. Moscheles**, Über Tetrinsäure und Homologe, Ber. **21**, 2603 [1888].

— — Bestimmung des Molekulargewichts der Pentinsäure, Ber. **22**, 243 [1889].

Th. Curtius, Über das Glycocoll, Ber. **16**, 753 [1883].

— Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsauren Glycocolläther, Ber. **16**, 2230 [1883].

— Über Diazo- und Diazoamidoverbindungen der Fettreihe, Ber. **17**, 953 [1884].

Th. Curtius, Allgemeine Reaktion auf Amidosäuren der Fettreihe, Ber. **17**, 959 [1884].
— Synthese von Hippursäure und Hippursäureäthern, Ber. **17**, 1662 [1884].
— Über Acetursäure (Acetylglycin), Ber. **17**, 1663 [1884].
— Über Diazoverbindungen der Fettreihe: Diazoessigsäure, Diazoacetamid, Pseudodiazoacetamid, Ber. **18**, 1283 [1885].
— Entstehung von Azinbernsteinsäureäther aus Diazoessigäther, Ber. **18**, 1302 [1885].
— und **E. Buchner**, Synthese von Ketonsäureäthern aus Aldehyden und Diazoessigäther, Ber. **18**, 2371 [1885].
— — Einwirkung von Diazoessigäther auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Ber. **18**, 2377 [1885].
— und **F. Koch**, Derivate der Diazobernsteinsäure, Ber. **18**, 1293 [1885].
F. Dahl, vgl. **H. v. Pechmann.**
F. Dent, vgl. **J. Thiele.**
H. Dessauer, vgl. **E. Buchner.**
W. Dieckmann, Pikrate einiger Amidine, Ber. **25**, 546 [1892].
— Ringbildung aus Kohlenstoffketten, Ber. **27**, 102 [1894].
— Ringförmiges Analogon des Ketipinsäureesters, Ber. **27**, 965 [1894].
— Reduktion des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters zu Hexahydrosalicylsäure, Ber. **27**, 2475 [1894].
— Über das 1,2-Diketopentamethylen, Ber. **30**, 1470 [1897].
— Über die Kondensation von Oxalester mit Estern der Glutarsäurereihe, Ber. **32**, 1930 [1899].
— Über die Kondensation von Phtalsäureester mit Glutarsäureester, Ber. **32**, 2227 [1899].
— Über die Nitrosierungsprodukte cyklischer β-Ketoncarbonsäureester (Bisnitroso-β-ketoncarbonsäureester und α-Oximidodicarbonsäuren), Ber. **33**, 579 [1900].
— Über das Verhalten von Phenylisocyanat gegen Acetessigester, Ber **33**, 2002 [1900].
— Über die Acetessigester-Kondensation und ihre Umkehrung, Ber. **33**, 2670 [1900].
— Über cyklische β-Ketoncarbonsäureester, Lieb. Ann. **317**, 27 [1901].
— Über 1,2-Diketopentamethylen (Cyklopenten-2-on-1-ol-2) und Derivate, Ber. **35**, 3201 [1902].
— vgl. auch **E. Bamberger.**
— und **F. Breest**, Über die Acetylierung des Acetessigesters, Ber. **37**, 3384 [1904].
— — Notiz zur Konstitution der Dehydracetsäure, Ber. **37**, 3387 [1904].
— und **A. Groeneveld**, Über die Nitrosierungsprodukte und Konstitution des durch Kondensation von β-Methyladipinsäureester

entstehenden Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters, Ber. **33**, 595 [1900].

W. Dieckmann, J. Hoppe und **R. Stein,** Über das Verhalten von 1,3-Dicarbonylverbindungen gegen Phenylisocyanat, Ber. **37**, 4627 [1904].

— und **L. Platz.** Über Chlormalonaldehyd (2-Chlorpropen-2-ol-3-al-1), Ber. **37**, 4638 [1904].

— und **R. Stein,** Über das Verhalten von 1,3-Dicarbonylverbindungen gegen Essigsäureanhydrid und über die Acetylderivate des Dimethyl- und Phenylhydroresorcins, Ber. **37**, 3370 [1904].

— — Notiz über die Claisensche Umlagerung der O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acylderivate, Ber. **37**, 3392 [1904].

O. Dimroth, vgl. **J. Thiele.**

E. Dralle, vgl. **J. Thiele.**

V. B. Drewsen, Über Abkömmlinge der Paranitrozimtsäure, Ber. **15**, 1456 [1882]; Lieb. Ann. **212**, 150 [1882].

— Über das α-Methylchinolin, Ber. **16**, 1953 [1883].

— vgl. auch **A. Baeyer.**

W. Ducca, vgl. **K. A. Hofmann.**

M. Dünschmann, vgl. **H. v. Pechmann.**

C. Duisberg, Überführung des Acetessigesters in Succinylobernsteinsäureester bzw. Hydrochinon, Ber. **16**, 133 [1883].

— Über die Anlagerung von Brom an Acetessigester, Ber. **16**, 295 [1883].

— vgl. auch **H. v. Pechmann.**

H. Ehret, vgl. **A. Einhorn.**

R. F. Ehrhardt, vgl. **L. Claisen.**

W. Ehrhardt, vgl. **E. Fischer.**

P. Ehrlich, vgl. **A. Einhorn.**

R. Eichwald, vgl. **K. A. Hofmann.**

H. Eichwede, vgl. **J. Thiele.**

A. Einhorn, Über Derivate der Orthonitrozimtsäure, Ber. **16**, 2208 [1883].

— Über das Orthonitrophenyl-β-alanin, Ber. **16**, 2645 [1883].

— Über die Herstellung von Orthonitrobenzaldehyd, Ber. **17**, 119 [1884].

— Kondensationen mit Orthonitrozimtaldehyd, Ber. **17**, 2026 [1884].

— Über Oxydihydrocarbostyril, Ber. **17**, 2011 [1884].

— Über einen Aldehyd der Chinolinreihe, welcher die Aldehydgruppe im Pyridinkern enthält, Ber. **18**, 3465 [1885].

— Über die Py-1-Chinolyl-α-oxypropionsäure, Ber. **19**, 904 [1886].

— Über die Dihydrobenzaldehydreaktion, Ber. **26**, 451 [1893].

— Über die technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloiden, Ber. **27**, 2960 [1894].

A. Einhorn, Über die Reduktion der Phenolcarbonsäuren, Lieb. Ann. **291**, 297 [1896]; **295**, 173 [1897].

— Über die Reduktion der Benzylamincarbonsäuren, Ber. **29**, 1590 [1896]; Lieb. Ann. **300**, 156 [1898]; **310**, 189 [1900].

— Über die Hexahydroanthranilsäure, Lieb. Ann. **295**, 187 [1897].

— Über die Carbonate der Dioxybenzole, Lieb. Ann. **300**, 135 [1898].

— Über neue Arzneimittel, Lieb. Ann. **311**, 26, 154 [1900]; **325**, 305 [1902].

— Über die Glycocollverbindungen der Ester aromatischer Amido- und Amidooxysäuren, Lieb. Ann. **311**, 154 [1900].

— Über ein neues Guajacolpräparat (Guajasanol), Münch. Mediz. Wochenschr. **1900**, Nr. 21.

— und **E. Bamberger,** Zur Kenntnis der im Fuselöl enthaltenen Basen, Ber. **30**, 224 [1897].

— und **R. Bauer,** Reduktion der m-Amidobenzoesäure, Lieb. Ann. **319**, 324 [1901].

— und **E. Baumeister,** Über einige Derivate des Caffeïns, Ber. **31**, 1138 [1898].

— und **J. Brantl,** Über die Ortho-Diäthylbenzylamincarbonsäure und ihre Reduktionsprodukte, Lieb. Ann. **300**, 156 [1898].

— und **O. Buhlmann,** Zur Kenntnis des Anthranils, Ber. **34**, 3788 [1901].

— und **B. S. Bull,** Über Ortho-Hexamethylendiamin, Ber. **29**, 964 [1896].

— — Derivate der Hexahydroanthranilsäure und ihres Esters, Lieb. Ann. **295**, 203 [1897].

— — Über das Hexahydro-o-phenylendiamin und seine Derivate, Lieb. Ann. **295**, 209 [1897].

—, **J. Cobliner** und **H. Pfeiffer,** Über das Pyrogallol, Ber. **37**, 100 [1904].

— und **F. Coblitz,** Reduktion der m-Oxybenzoesäure, Lieb. Ann. **291**, 297 [1896].

— und **H. Ehret,** Über die isomeren Methylpimelinsäuren, Lieb. Ann. **295**, 175 [1897].

— und **P. Ehrlich,** Physiologische Wirkung der Verbindungen der Cocaïnreihe, Ber. **27**, 1870 [1894].

— und **R. Escales,** Über die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole, Lieb. Ann. **317**, 190 [1901].

— und **E. S. Faust,** Über Rechtscocaïne, welche in der Benzoylgruppe substituiert sind, Ber. **27**, 1880 [1894].

— und **L. Fischer,** Über Nitroatropin, Ber **25**, 1390 [1892].

— — Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropin, Ber. **25**, 1391 [1892].

— — Über Dihydroxytropidin, Ber. **26**, 2008 [1893].

A. Einhorn und **C. Frey**, Zur Kenntnis des Eugenols und Isoeugenols, Ber. 27, 2455 [1894].
— und **A. Friedlaender**, Über Nor-Rechts-Ecgonin, Ber. 26, 1482 [1893].
— und **A. Gernsheim**, Über Nitrophenylglycidsäuren, Lieb. Ann. 284, 132 [1895].
— und **A. W. Gilbody**, Einwirkung von Chloral auf Pyridinbasen, Ber. 26, 1414 [1893].
— und **J. P. Grabfield**, Zur Kenntnis der p-Methoxyphenylacrylsäure, Lieb. Ann. 243, 362 [1888].
— und **R. Heinz**, Orthoform. Ein Lokalanästhetikum für Wundschmerz, Brandwunden, Geschwüre usw., Münch. Med. Wochenschrift 1897, Nr. 34; 1898, Nr. 49 (Nirvanin).
— und **W. Hess**, Über das β-Lacton der Isopropylnitrophenylmilchsäure, Ber. 17, 2015 [1884].
— und **H. His**, Über einige in der Benzoylgruppe substituierte Cocaïne, Ber. 27, 1874 [1894].
— und **C. v. Hofe**, Über die Phenacyl-o-acetonyleugenole, Ber. 27, 2461 [1894].
— und **F. Hollandt**, Über die Acylierung der Alkohole und Phenole in Pyridinlösung, Lieb. Ann. 301, 95 [1898].
— und **H. Hütz**, Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf einige Amidooxybenzoesäureester, Lieb. Ann. 311, 73 [1900].
— — Glycocollverbindungen einiger Phenole. Arch. d. Pharm. 1902, 631.
— und **St. Jahn**, Zur Kenntnis des Aminocamphers, Ber. 35, 3657 [1902].
— — Über substituierte Glycocollester des Menthols und Borneols, Arch. d. Pharm. 1902, 644.
— und **L. Klages**, Über Abkömmlinge der β-Methylpimelinsäure, Ber. 34, 3793 [1891].
— und **C. Ladisch**, Reduktion der p-Benzylamincarbonsäure, Lieb. Ann. 310, 194 [1900].
— und **R. Lauch**, Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolinderivate, Ber. 19, 53 [1886]; Lieb. Ann. 243, 342 [1888].
— und **E. Lindenberg**, Über die Carbonate der Dioxybenzole, Lieb. Ann. 300, 135 [1898].
— und **J. S. Lumsden**, Reduktion der Phenolcarbonsäuren, Lieb. Ann. 286, 257 [1895].
— und **C. Mettler**, Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf Alkoholsäuren, Ber. 35, 3639 [1902].
— — Über Dikresotide, Ber. 35, 3644 [1902].
— — Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf Säureamide, Ber. 35, 3647 [1902].
— und **A. Meyenberg**, Reduktion der Dimethyl-p-amidobenzoesäure und der p-Amidobenzoesäure, Ber. 27, 2829 [1894].

A. Einhorn und **A. Meyenberg,** Über die Hexahydroanthranilsäure und Hexahydrosalicylsäure, Ber. 27, 2466 [1894].

— und **F. Konek de Norwall,** Einwirkung von Brom auf Dihydrobenzaldoxim, Ber. 26, 623 [1893].

— — Über die Amide der Ecgonine, Ber. 26, 962 [1893].

— und **M. Oppenheimer,** Glycocollverbindungen der Ester aromatischer Amido- und Amidooxysäuren, Lieb. Ann. 311, 154 [1900].

— und **St. C. Papastavros,** Reduktion der p-Diäthylbenzylamincarbonsäure, Lieb. Ann. 310, 205 [1900].

— und **H. Pfeiffer,** Über das Disalicylid, Ber. 34, 2951 [1901].

— — Über die Butylbenzylamine, Lieb. Ann. 310, 225 [1900].

— — Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Phenylamidoessigsäure, Lieb. Ann. 310, 218 [1900].

— und **B. Pfyl,** Über aromatische Oxyamidoester, Lieb. Ann. 311, 34 [1900].

— — Oxydationsprodukte acylierter Oxynitrobenzoesäureester, Lieb. Ann. 311, 66 [1900].

— und **G. Prausnitz,** Ätherifizierung der drei isomeren Nitrophenyl-β-milchsäuren, Ber. 17, 1659 [1884].

— und **A. Prettner,** Zur Kenntnis des Triäthyltrimethylentriamins, Ber. 35, 2942 [1902].

— — Über anormale Salzbildung bei den Trialkyltrimethylentriaminen, Lieb. Ann. 334, 210 [1904].

— und **B. Rassow,** Über das Dihydroxyanhydroecgonin, Ber. 25, 1394 [1892].

— und **E. Ruppert,** Über den m-Amido-p-oxybenzoesäuremethylester, Lieb. Ann. 325, 305 [1902].

— und **J. Schmidlin,** Zur Kenntnis des Carbonylsalicylamids, Ber. 35, 3653 [1902].

— und **P. Sherman,** Über einige im Pyridinkern substituierte Chinolinderivate, Lieb. Ann. 287, 26 [1895].

— und **Y. Tahara,** Über die Konstitution des Anhydroecgonins, Ber. 26, 324 [1893].

— und **R. Willstätter,** Über hydrierte p-Toluylsäuren, Ber. 26, 2009 [1893].

— — Über die Hexahydrosalicylsäure, Ber. 26, 2913 [1893].

— — Technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloiden, Ber. 27, 1523 [1894].

— — Über das Methylbetaïn des Anhydroecgonins, Ber. 27, 2439 [1894].

— — Über die isomeren p-Methylendihydrobenzoesäuren, Ber. 27, 2823 [1894].

— — Über die Dehydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren, Lieb. Ann. 280, 88 [1894].

A. Einhorn und **R. Willstätter,** Über die p-Methylendihydrobenzoesäure, Lieb. Ann. **280**, 96 [1894].
— — Über einige Verbindungen der Reihe hydrierter p-Toluylsäuren, Lieb. Ann. **280**, 159 [1894].
Å. G. Ekstrand, Über Hydrochinonphtaleïn, Ber. **11**, 713 [1878].
A. Eppens, vgl. **W. Koenigs.**
E. Erwig, vgl. **W. Koenigs.**
R. Escales, vgl. **A. Einhorn** und **J. Thiele.**
F. Ettlinger, vgl. **R. Willstätter.**
Th. Ewan, vgl. **L. Claisen.**
R. Fabinyi, Über Diphenoläthan, Ber. **11**, 283 [1878].
E. S. Faust, vgl. **A. Einhorn.**
A. Feer, vgl. **W. Koenigs.**
W. Filehne, vgl. **E. Bamberger.**
C. Finckh, vgl. **O. Piloty.**
E. Fischer, Über Hydrazinverbindungen der Fettreihe, Ber. **8**, 1587 [1875]; **9**, 111 [1876]; **11**, 2206 [1878].
— Über aromatische Hydrazinverbindungen, Ber. **8**, 1641 [1875]; **9**, 880, 1796, 1840 [1876]; **10**, 1331 [1877].
— Über die Hydrazinverbindungen, Lieb. Ann. **190**, 67 [1878]; **199**, 281 [1879]; **212**, 316 [1882].
— Einige Verbindungen der Aminbasen mit Ferrocyanwasserstoffsäure, Lieb. Ann. **190**, 184 [1878].
— Über Orthohydrazinbenzoesäure, Ber. **13**, 679 [1880].
— Über das Furfurol, Ber. **13**, 1334 [1880]; Lieb. Ann. **211**, 214 [1882].
— Über Ortho-Hydrazinzimtsäure, Ber. **14**, 478 [1881].
— Über das Caffeïn, Ber. **14**, 636, 1905 [1881]; **15**, 29 [1882].
— Scheidung und Bestimmung des Arsens, Lieb. Ann. **208**, 182 [1881].
— Umwandlung des Xanthins in Theobromin und Caffeïn, Ber. **15**, 453 [1882].
— Über Tolandijodid, Lieb. Ann. **211**, 233 [1882].
— Über Hydrazinbenzoesäuren, Lieb. Ann. **212**, 333 [1882].
— vgl. auch **A. Baeyer.**
— und **E. Besthorn,** Sulfoharnstoffe des Phenylhydrazins, Lieb. Ann. **212**, 316 [1882].
— und **M. Rösler,** Ortho-Tolylhydrazin, Lieb. Ann. **212**, 882 [1882].
— und **W. Ehrhardt,** Über die Äthylderivate des Phenylhydrazins, Ber. **11**, 613 [1878]; Lieb. Ann. **199**, 325 [1879].
— und **O. Fischer,** Zur Kenntnis des Rosanilins, Ber. **9**, 891 [1876]; **11**, 195, 612, 1079 [1878].
— — Über Aurin, Ber. **11**, 473 [1878].
— — Über Triphenylmethan und Rosanilin, Lieb. Ann. **194**, 242 [1878].
— — Zur Kenntnis des Triphenylmethans, Ber. **11**, 1598 [1878].
— — Über einige Farbstoffe der Rosanilingruppe, Ber. **11**, 2095 [1878]; **12**, 796 [1879]; **13**, 2204 [1880].

E. Fischer und **O. Fischer**, Bemerkungen zu den Abhandlungen von Doebner zur Kenntnis des Malachitgrüns, Ber. **12**, 791 [1879].
— — Darstellung des Triphenylmethans, Ber. **14**, 1942 [1881].
— und **H. Troschke**, Derivate des Äthylhydrazins, Lieb. Ann. **199**, 294 [1879].
— — Über Amarin und Lophin, Ber. **13**, 706 [1880].
L. Fischer, vgl. **L. Claisen** und **A. Einhorn.**
O. Fischer, Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid, Ber. **9**, 463 [1876].
— Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf substituierte Säureamide, Ber. **10**, 959 [1877].
— Über die Phtaleïne von tertiären aromatischen Basen, Ber. **9**, 1753 [1876]; **10**, 952 [1877].
— Über das Saliceïn des Methylanilins, Ber. **10**, 954 [1877].
— Über Monobenzoyldimethylanilin, Ber. **10**, 958 [1877].
— Kondensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen, Ber. **10**, 1623 [1877]; **11**, 950 [1878]; **12**, 1685 [1879]; **13**, 807 [1880]; **14**, 2520 [1881].
— Über Kondensationsprodukte von Aldehyden mit primären aromatischen Basen, Ber. **12**, 1693 [1879].
— Diamidotriphenylmethan, Ber. **13**, 665 [1880].
— Über Kondensationsprodukte aromatischer Basen, Lieb. Ann. **206**, 83 [1881]; Ber. **15**, 676 [1882].
— Notiz über Nicotinsäure aus Pyridin, Ber. **15**, 62 [1882].
— Zur Geschichte der Oxychinoline, Ber. **15**, 1979 [1882].
— Über Oxychinolinderivate, Ber. **16**, 712 [1883].
— Über das Acridin, Ber. **16**, 1820 [1883].
— vgl. auch **E. Fischer.**
— und **K. Bedall**, Über Oxychinolin aus Chinolinsulfosäure, Ber. **14**, 442, 1366 [1881].
— — Zur Kenntnis des Chinolins, Ber. **14**, 2570 [1881].
— — Über α-Oxychinolin, Ber. **15**, 683 [1882].
— und **L. German**, Zur Kenntnis der violetten Derivate des Triphenylmethans, Ber. **16**, 706 [1883].
— — Neue Bildungsweise des Skatols, Ber. **16**, 710 [1883].
— und **P. Greiff**, Synthese des Leukanilins, Ber. **13**, 669 [1880].
— und **G. Körner**, Zur Kenntnis der violetten Derivate des Triphenylmethans, Ber. **16**, 2904 [1883]; **17**, 98 [1884].
— — Neue Bildungsweise des Acridins, Ber. **17**, 101 [1884].
— — Über Chrysanilin, Ber. **17**, 203 [1884].
— — Über einige Derivate der Chinolinmetacarbonsäure, Ber. **17**, 765 [1884].
— und **H. van Loo**, Über eine eigentümliche Bildungsweise des β-Dichinolylins, Ber. **17**, 1899 [1884]; **19**, 2471 [1886].

O. Fischer und **E. Renouf**, Einige Derivate des Chinolins und Pyridins, Ber. **17**, 755 [1884].
— — Über einige Abkömmlinge des Orthooxychinolins, Ber. **17**, 1642 [1884].
— — Zur Kenntnis des Oxypyridins aus Pyridinsulfosäure, Ber. **17**, 1896 [1884].
— und **C. Riedel**, Einwirkung von Benzaldehyd auf Dimethyl-m-toluidin, Ber. **13**, 808 [1880].
— und **C. Riemerschmied**, Über die Pyridinmonosulfosäure, Ber. **16**, 1183 [1883].
— und **L. Roser**, Amidotriphenylmethan, Ber. **13**, 674 [1880]; Lieb. Ann. **206**, 155 [1881].
—, **C. Rudolph** und **E. Besthorn**, Über eine neue Klasse von Farbstoffen (Flavanilin), Ber. **15**, 1500 [1882]; **16**, 68 [1883].
— und **C. Schmidt**, Über Kondensationsprodukte aromatischer Basen mit Aldehyden, Ber. **17**, 1889 [1884].
— und **C. A. Willmack**, Über Parachinolinsulfosäure und deren Homologe, Ber. **17**, 440 [1884].
— und **J. Ziegler**, Über ein zweites Triamidotriphenylmethan (Pseudoleukanilin), Ber. **13**, 671 [1880].
C. Forrer, Über α-Monochlorzimtsäure, Ber. **16**, 854 [1883].
— Über das Indirubin, Ber. **17**, 975 [1884].
— Über die Abkömmlinge des Phenylessigsäurealdehydes, Ber. **17**, 982 [1884].
E. Fourneau, vgl. **R. Willstätter.**
G. Fraude, Über Aspidospermin, ein Alkaloid der Quebrachorinde, Ber. **11**, 2189 [1878]; **12**, 1560 [1879].
— Über das Phtaleïn des o-Kresols, Ber. **12**, 237 [1879].
— Überchlorsäure, ein neues Reagens auf Alkaloide, Ber. **12**, 1558 [1879].
— Über die Erkennung der Quebrachorinde, Ber. **14**, 319 [1881].
— Über Resorcintartreïn und Resorcincitreïn, Ber. **14**, 2558 [1881].
— vgl. auch **A. Baeyer.**
P. Freer, vgl. **W. H. Perkin.**
W. Frew, vgl. **E. Bamberger.**
C. Frey, vgl. **A. Einhorn.**
A. Friedlaender, vgl. **A. Einhorn.**
P. Friedlaender, Über eine neue Säure aus Phenanthrenchinon (Diphenylenglycolsäure), Ber. **10**, 534 [1877].
— Über die Nitrierung von p-Nitrozimtsäure, Ber. **14**, 2575 [1881].
— Über Orthoamidobenzaldehyd, Ber. **15**, 2572 [1882].
— Über eine Bildung von p-Amidobenzylcyanid, Ber. **17**, 236 [1884].
— Nitrierung von Zimtsäurederivaten, Lieb. Ann. **229**, 203 [1885].
— vgl. auch **A. Baeyer.**
— und **C. F. Göhring**, Über eine Darstellungsmethode im Pyridinkern substituierter Chinolinderivate, Ber. **16**, 1833 [1883].

P. Friedlaender und **C. F. Göhring**, Zur Kenntnis des Orthoamidobenzaldehyds, Ber. 17, 456 [1884].
— und **R. Henriques**, Über Orthonitrobenzaldehyd, Ber. 14, 2801 [1881].
— — Zur Reduktion des Orthonitrobenzaldehyds, Ber. 15, 2105 [1882].
— und **M. Lazarus**, Nitrierung von m-Nitrozimtsäure, o-Nitrozimtsäure, o-Amidozimtsäure, Carbostyril und p-Amidozimtsäure, Lieb. Ann. 229, 233 [1885].
— und **J. Mähly**, Über Dinitrozimtsäure, Ber. 16, 848 [1883].
— — Zur Kenntnis des Isoindols (Phenylamphinitrils), Ber. 16, 1023 [1883].
— — Nitrierung von Paranitrozimtsäure, Lieb. Ann. 229, 210 [1885].
— und **F. Müller**, Über einige Derivate des Pseudocarbostyrils, Ber. 20, 2009 [1887].
— und **H. Ostermaier**, Über das Carbostyril, Ber. 14, 1916 [1881].
— und **A. Weinberg**, Über das Carbostyril, Ber. 15, 1421 [1882].
— — Zur Konstitution des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils, Ber. 15, 2103 [1882].
— — Über einige im Pyridinkern substituierte Chinolinderivate, Ber. 15, 2679 [1882].
— — Zur Kenntnis des Carbostyrils, Ber. 18, 1528 [1885].
— und **S. Wleügel**, Zur Konstitution des Anthranils, Ber. 18, 2227 [1885].
M. Fritsch, vgl. **E. Buchner.**
P. Fritsch, vgl. **A. Baeyer.**
L. Frobenius, vgl. **H. v. Pechmann.**
E. Garben, vgl. **E. Besthorn.**
R. Geigy, vgl. **W. Koenigs.**
O. Genßler, vgl. **J. Sand.**
E. v. Gerichten, Konstitution des Phtalylchlorids, Ber. 13, 417 [1880].
— Über Apophyllensäure und Cotarnin, Ber. 13, 1635 [1880].
L. German, vgl. **O. Fischer.**
A. Gernsheim, vgl. **A. Einhorn.**
A. W. Gilbody, vgl. **A. Einhorn.**
E. J. Göhring, Einwirkung von Aldehyd auf Paranitrobenzaldehyd, Ber. 18, 371 [1885].
— Einwirkung von Aldehyd auf Metanitrobenzaldehyd, Ber. 18, 719 [1885].
— vgl. auch **P. Friedlaender.**
B. Goës, Über das Diphenyldiimidonaphtol, Ber. 13, 123 [1880].
C. Goldschmidt, vgl. **E. Bamberger.**
M. Gomberg, Über Isonitramin- und Nitroso-i-buttersäure, Lieb. Ann. 300, 59 [1898].
L. Gonder, vgl. **K. A. Hofmann.**
J. Grabfield, vgl. **A. Einhorn.**

P. Greiff, Über einige neue Farbstoffe, Ber. **12**, 1610 [1879].
— Darstellung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol, Ber. **13**, 288 [1880].
— vgl. auch **O. Fischer.**
C. Griebel, vgl. **L. Vanino.**
A. Groeneveld, vgl. **W. Dieckmann.**
P. de Gruyter, vgl. **E. Bamberger.**
S. Haeckel, vgl. **J. Thiele.**
A. Haiß, Zur Kenntnis der o-Ditolylpropionsäure, Ber. **15**, 1474 [1882].
R. Hallensleben, vgl. **A. Baeyer.**
G. Happe, vgl. **W. Koenigs.**
F. Hartl, vgl. **L. Vanino.**
O. Hauser, vgl. **L. Vanino.**
K. v. d. Heide, vgl. **K. A. Hofmann.**
K. Heidenreich, vgl. **J. Thiele.**
W. Heidepriem, vgl. **K. A. Hofmann.**
O. Heine, vgl. **K. A. Hofmann.**
R. Heinz, vgl. **A. Einhorn.**
F. Henrich, vgl. **A. Baeyer.**
P. Henry, vgl. **H. v. Pechmann.**
J. Herb, vgl. **A. Baeyer.**
W. Heß, vgl. **A. Einhorn.**
J. Hesse, Derivate des Acetals, Ber. **30**, 1438 [1897].
— Über einige Abkömmlinge des Brenzkatechins, Ber. **31**, 598 [1898].
J. Hessert, Über den Aldehyd der Phtalsäure, Ber. **10**, 1445 [1877].
— Über das Phtalid (Phtalaldehyd) und das Mekonin, Ber. **11**, 237 [1878].
— Über den Phtalalkohol, Ber. **12**, 646 [1879].
K. Heuser, vgl. **J. Thiele.**
B. Heymann, vgl. **W. Koenigs.**
H. Hiendlmayer, vgl. **K. A. Hofmann.**
F. Hoechtlen, vgl. **K. A. Hofmann.**
M. Hoeppner, vgl. **W. Koenigs.**
J. Hoerlin, vgl. **W. Koenigs.**
C. v. Hofe, vgl. **A. Einhorn.**
F. Hoffmann, vgl. **E. Bamberger.**
L. Hoffmann, vgl. **W. Koenigs** und **G. Krüß.**
K. A. Hofmann, Über einige Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, Ber. **26**. 1139 [1893].
— Das Thioanilin von Merz und Weith und ein neues Isomeres, Ber. **27**. 2807 [1894].
— Neue Bildungsweise von Thiodiphenylamin, Ber. **27**, 3320 [1894].
— Explosives Gemisch von Cyankalium und Kaliumnitrit, Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 259 [1895].

P. Friedlaender und **C. F. Göhring**, Zur Kenntnis des Orthoamidobenzaldehyds. Ber. **17**, 456 [1884].
— und **R. Henriques**, Über Orthonitrobenzaldehyd, Ber. **14**, 2801 [1881].
— — Zur Reduktion des Orthonitrobenzaldehyds, Ber. **15**, 2105 [1882].
— und **M. Lazarus**, Nitrierung von m-Nitrozimtsäure, o-Nitrozimtsäure, o-Amidozimtsäure. Carbostyril und p-Amidozimtsäure, Lieb. Ann. **229**, 233 [1885].
— und **J. Mähly**, Über Dinitrozimtsäure, Ber. **16**, 848 [1883].
— — Zur Kenntnis des Isoindols (Phenylamphinitrils), Ber. **16**, 1023 [1883].
— — Nitrierung von Paranitrozimtsäure, Lieb. Ann. **229**, 210 [1885].
— und **F. Müller**, Über einige Derivate des Pseudocarbostyrils, Ber. **20**, 2009 [1887].
— und **H. Ostermaier**, Über das Carbostyril, Ber. **14**, 1916 [1881].
— und **A. Weinberg**, Über das Carbostyril, Ber. **15**, 1421 [1882].
— — Zur Konstitution des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils, Ber. **15**, 2103 [1882].
— — Über einige im Pyridinkern substituierte Chinolinderivate, Ber. **15**, 2679 [1882].
— — Zur Kenntnis des Carbostyrils, Ber. **18**, 1528 [1885].
— und **S. Wleügel**, Zur Konstitution des Anthranils, Ber. **18**, 2227 [1885].
M. Fritsch, vgl. **E. Buchner**.
P. Fritsch, vgl. **A. Baeyer**.
L. Frobenius, vgl. **H. v. Pechmann**.
E. Garben, vgl. **E. Besthorn**.
R. Geigy, vgl. **W. Koenigs**.
O. Genßler, vgl. **J. Sand**.
E. v. Gerichten, Konstitution des Phtalylchlorids, Ber. **13**, 417 [1880].
— Über Apophyllensäure und Cotarnin, Ber. **13**, 1635 [1880].
L. German, vgl. **O. Fischer**.
A. Gernsheim, vgl. **A. Einhorn**.
A. W. Gilbody, vgl. **A. Einhorn**.
E. J. Göhring, Einwirkung von Aldehyd auf Paranitrobenzaldehyd, Ber. **18**, 371 [1885].
— Einwirkung von Aldehyd auf Metanitrobenzaldehyd, Ber. **18**, 719 [1885].
— vgl. auch **P. Friedlaender**.
B. Goës, Über das Diphenyldiimidonaphtol, Ber. **13**, 123 [1880].
C. Goldschmidt, vgl. **E. Bamberger**.
M. Gomberg, Über Isonitramin- und Nitroso-i-buttersäure, Lieb. Ann. **300**, 59 [1898].
L. Gonder, vgl. **K. A. Hofmann**.
J. Grabfield, vgl. **A. Einhorn**.

K. A. Hofmann und V. Kohlschütter, Unorganische Hydroxylaminverbindungen, Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 463 [1898].

—. **A. Korn und E. Strauß**, Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen, Ber. **34**, 407 [1901].

— und **F. Küspert**, Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen, Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 204 [1898].

— — Maßanalytische und gasometrische Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin, Ber. **31**, 64 [1898].

— und **E. C. Marburg**, Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen, Ber. **30**, 2019 [1897].

— — Über Stickstoffquecksilberverbindungen, Lieb. Ann. **305**, 191 [1899]; Zeitschr. anorg. Chem. **23**, 126 [1900].

— und **W. Prandtl**, Zirkonerde im Euxenit von Brevig, Ber. **34**, 1064 [1901].

— und **W. O. Rabe**, Einwirkung von Halogenalkyl auf Mercaptide, Zeitschr. anorg. Chem. **17**, 26 [1898].

— und **M. Reins**, Tetramminkobaltisulfite, Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 377 [1898].

— und **J. Sand**, Verhalten von Mercurisalzen gegen Olefine, Ber. **33**, 1340 [1900].

— — Verbindungen von Äthylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen, Ber. **33**, 2692 [1900].

— und **E. Strauß**, Radioaktives Blei und seltene Erden, Ber. **33**, 3126 [1900].

— — Das radioaktive Blei, Ber. **34**, 907 [1901].

— — Über radioaktive Stoffe, Ber. **34**, 3970 [1901].

— und **O. Wiede**, Neue Nitrosoverbindungen des Eisens, Zeitschr. anorg. Chem. **8**, 318 [1895]; **9**, 295 [1895].

— — Über den Phenylester der Eisentetranitrosulfosäure, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 288 [1896].

— und **V. Wölfl**, Das radioaktive Blei, Ber. **35**, 692 [1902].

— — Über radioaktive Stoffe, Ber. **35**, 1453 [1902].

— — Das radioaktive Blei als primär wirksamer Stoff, Ber. **36**, 1040 [1903].

— und **F. Zerban**, Über radioaktives Thor, Ber. **35**, 531 [1902]; **36**, 3093 [1903].

Ch. Hollander, vgl. **R. Willstätter**.

F. Hollandt, vgl. **A. Einhorn**.

A. F. Hollemann, Über Phenylacetylen und Diphenylacetylen, Ber. **20**. 3080 [1877].

O. Holzinger, vgl. **J. Thiele**.

B. Homolka, Einwirkung von Cyankalium auf nitrierte Benzaldehyde, Ber. **17**, 1902 [1884].

— Über Kondensationsprodukte der α-Ketonsäuren, Ber. **18**, 987 [1885].

— Über das Cantharidin, Ber. **19**, 1082 [1886].

B. Homolka, vgl. auch **A. Baeyer** und **H. Cornelius.**
— und **W. Löw,** Einwirkung von Cyankalium auf Nitroterephtalaldehyd, Ber. 19, 1090 [1886].
— und **F. Stolz,** Über die Jodpropargylsäure, Ber. 18, 2282 [1885].
S. C. Hooker, vgl. **E. Bamberger.**
J. Hoppe, vgl. **W. Dieckmann.**
E. Hori, vgl. **L. Claisen.**
J. Hoskyns-Abrahall, vgl. **E. Bamberger.**
V. Hottenroth, vgl. **R. Willstätter.**
H. Hütz, vgl. **A. Einhorn.**
A. Husmann, vgl. **W. Koenigs.**
L. Jackson, vgl. **A. Baeyer.**
O. R. Jackson, Über Hydratropasäure, Ber. 12, 460 [1879].
— Über das Methylketol, Ber. 14, 879 [1881].
— Über ein Tetrahydromethylchinolin, Ber. 14, 889 [1881].
— vgl. auch **A. Baeyer.**
E. Jaeger, vgl. **G. Krüß.**
K. Jaeger, vgl. **J. Thiele.**
G. Jaeglé, vgl. **E. Besthorn** und **W. Koenigs.**
St. Jahn, vgl. **A. Einhorn.**
R. Jay, vgl. **A. Baeyer** und **Th. Curtius.**
J. Ibele, vgl. **E. Besthorn.**
K. Jenisch, vgl. **H. v. Pechmann.**
A. Jenny, vgl. **K. A. Hofmann.**
F. Iglauer, vgl. **R. Willstätter.**
H. Ingle, Über Paradiacetylbenzol, Ber. 27, 2526 [1894].
— vgl. auch **J. Thiele.**
A. Jonas, vgl. **H. v. Pechmann.**
W. Ipatiew, vgl. **A. Baeyer.**
A. Käswurm, Kondensationsprodukte aromatischer Basen mit Aldehyden, Ber. 19, 742 [1886].
W. Kahn, vgl. **R. Willstätter.**
L. Kalb, vgl. **R. Willstätter.**
P. Kiesewetter, vgl. **G. Krüß.**
M. Kitschelt, vgl. **E. Bamberger.**
L. Klages, vgl. **A. Einhorn.**
A. Kliegl, Über die Kondensation von Benzaldehyd mit Toluol, Ber. 38, 84 [1905].
— Über Phenylfluoren, Ber. 38, 284 [1905].
E. Knorr, vgl. **A. Baeyer** und **W. Koenigs.**
L. Knorr, Über Piperylhydrazin, Ber. 15, 859 [1882].
E. Kochendoerfer, vgl. **A. Baeyer.**
Th. Koenig, vgl. **O. v. d. Pfordten.**
W. Koenigs, Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen, Ber. 10, 1531 [1877].

W. Koenigs, Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzolsulfinsäure, Ber. 11, 615 [1878].
— Einwirkung von rauchender Salpetersäure und von salpetriger Säure auf Benzolsulfinsäure, Ber. 11, 1588 [1878].
— Oxydationsprodukte des Cinchonins, Ber. 12, 97 [1879].
— Synthesen des Chinolins, Ber. 12, 353 [1879]; 13, 911 [1880].
— Über Nitrochinolin, Ber. 12, 448 [1879].
— Oxydation des Cinchonin-Chinolins, Ber. 12, 983 [1879].
— Überführung von Piperidin in Pyridin, Ber. 12, 2341 [1879].
— Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf salzsaures Cinchonin, Ber. 13, 285 [1880].
— Zur Kenntnis des Chinolins und Lepidins, Ber. 14, 98 [1881].
— Zur Konstitution des Cinchonins, Ber. 14, 1852 [1881].
— Bildung von Lepidinderivaten aus Chinen und Cinchen, Ber. 23, 2669 [1890].
— Kondensation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen, Ber. 23, 3144 [1890]; 24, 179 [1891].
— Über trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren, Ber. 24, 3589 [1891].
— Kondensation von Chloral und Butylchloral mit Paraldehyd und mit Ketonen, Ber. 25, 792 [1892].
— Oxydationsprodukte des Apocinchens, Ber. 26, 713 [1893].
— Über die Bildung von Trimethylbernsteinsäure aus Camphersäure, Ber. 26, 2337 [1893].
— Über hydrolytische Spaltung des Chinens und Cinchens, Ber. 27, 900 [1894].
— Über Merochinen und Cincholoipon, Ber. 27, 1501 [1894].
— Weitere Beiträge zur Kenntnis des Merochinens, Ber. 28, 1986 [1895].
— Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloiden durch Wasserstoff, Ber. 28, 3143 [1895]; 29, 372 [1896].
— Über einige Dicarbonsäuren von Piperidinbasen, Ber. 28, 3148 [1895].
— Über einige Derivate des Merochinens und der Cincholoiponsäure, Ber. 30, 1332 [1897].
— Über Loiponsäure und Hexahydrocinchomeronsäure, Ber. 30, 1326 [1897].
— Über Derivate des Lepidins, Ber. 31, 2364 [1898].
— Über Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Chinaldin, Ber. 32, 223 [1899].
— Über die Einwirkung von Aldehyden auf solche Chinolinderivate, welche eine Methyl- oder Methylengruppe in α- oder γ-Stellung enthalten, Ber. 32, 3599 [1899].
— Über Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure, Ber. 33, 218 [1900].
— Überführung von Chinaalkaloiden in Derivate des γ-Phenylchinolins, Zeitschr. f. pr. Chem. 61, 1 [1900].

W. Koenigs, Kondensation von Formaldehyd mit Verbindungen der Chinolin- und Pyridinreihe, Ber. 34, 4322 [1901].
— Kondensationsprodukte der Homonicotinsäure mit Formaldehyd und mit Acetaldehyd, Ber. 34, 4336 [1901].
— Kondensation von Formaldehyd mit γ-Methyl-β-äthylpyridin, Ber. 35, 1349 [1902].
— Über β-Äthylchinuclidin, Ber. 37, 3244 [1904].
— und **E. Bischkopff,** Kondensation von Formaldehyd mit α-Äthylchinolin und mit α-Äthyl-β-methylchinolin, Ber. 34, 4327 [1901].
— und **A. Busch,** Über einige Substitutionsprodukte des Lepidins, Ber. 23, 2679 [1890].
— — Über eine Bildungsweise des β-Chlorchinaldins, Ber. 24, 3962 [1891].
— und **R. W. Carl,** Kondensation von Isoamylen und von Styrol mit Phenolen, Ber. 24, 3889 [1891].
— und **J. Comstock,** Zur Kenntnis der Chinaalkaloide, Ber. 17, 1984 [1884]; 18, 1219, 2379 [1885]; 19, 2853 [1886].
— — Über das Apocinchen und Apochinen, Ber. 20, 2674 [1887].
— — Additionsprodukte von Chinaalkaloiden, Ber. 20, 2510 [1887].
— — Über Halogenderivate der Chinaalkaloide, Ber. 25, 1539 [1892].
— und **A. Eppens,** Über Campherphoron, Ber. 25, 260 [1892]; 26, 810 [1893].
— und **E. Erwig,** Über Acetylderivate der Chinasäure, Ber, 22, 1457 [1889].
— — Notiz über Pentaacetyldextrose, Ber. 22, 1464 [1889].
— — Über fünffach acetylierte Galactose und Dextrose, Ber. 22, 2207 [1889].
— — Notiz über Pentaacetylllävulose, Ber. 23, 672 [1890].
— und **A. Feer,** Über einige Derivate des Methylhydrochinolins, Ber. 18, 2388 [1885]; 19, 2432 [1886].
— — Über einige Derivate des Carbostyrils und des 1-Oxypyridins, Ber. 18, 2394 [1885].
— und **R. Geigy,** Über einige Derivate des Pyridins, Ber. 17, 589, 1832 [1884].
— — Über einige Derivate des Benzophenons, Ber. 18, 2400 [1885].
— und **G. Happe,** Kondensation von Formaldehyd mit α-Picolin und mit α-Äthylpyridin, Ber. 35, 1349 [1902].
— — Über α-Piperidylessigsäure und Kondensation von γ-Picolin und von α,α'-Dimethylpyridin mit Formaldehyd, Ber. 36, 2554 [1903].
— und **B. Heymann,** Über die Oxydation von Homologen der Phenole, Ber. 19, 704, 3304 [1886]; 20, 2390 [1887].
— — Über einige Lepidinverbindungen, Ber. 21, 1424, 2167 [1888].
— und **J. Hoerlin,** Über die Sulfocamphylsäure, Ber. 26, 811, 2044 [1893].

W. Koenigs und **J. Hoerlin**, Über das Cinchotin oder Hydrocinchonin, Ber. 27, 2290 [1894].

— und **M. Höppner**, Über einige Derivate der Chinaalkaloide, Ber. 31, 2355 [1898].

— und **L. Hoffmann**, Über Tetrahydrochinolin, Ber. 16, 727 [1883].

— und **A. Husmann**, Über die Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin, Ber. 29, 2185 [1896].

— und **G. Jaeglé**, Über γ-Phenyl-p-methoxychinaldin und eine neue Bildungsweise der γ-Phenylchinaldinsäure, Ber. 28, 1046 [1895].

— und **E. Knorr**, Über einige Derivate des Traubenzuckers, Sitzungsber. d. math.-phys. Kl. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch. 30, 103 [1900].

— — Derivate des Traubenzuckers und der Galactose, Ber. 34, 957 [1901].

— — Acetonitromaltose und Heptacetyl-β-methylmaltosid, Ber. 34, 4343 [1901].

— und **G. Körner**, Über Oxycinchoninsäure und Oxychinolinsäure, Ber. 16, 2152 [1883].

— und **E. Lossow**, Über ana-Nitro- und ana-Amidocinchoninsäure, Ber. 32, 717 [1899].

— und **C. Mai**, Kondensation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen, Ber. 25, 2649 [1892].

— und **F. Meimberg**, Über einige Derivate des γ-Phenylchinaldins und γ-Phenylchinolins, Ber. 28, 1038 [1895].

— und **A. Mengel**, Über einige Derivate des α,γ-Dimethylchinolins und des α,γ,α'-Trimethylpyridins, Ber. 37, 1322 [1904].

— und **A. Müller**, Über γ-Chinolylacrylsäure und γ-Chinolylpropionsäure, Ber. 37, 1337 [1904].

— und **J. U. Nef**, Über Py-3-Phenylchinaldinsäure und Py-3-Phenylchinolin, Ber. 19, 2427 [1886].

— — Über das Py-3-Phenylchinolin und Py-3-B-Dichinolyle, Ber. 20, 622 [1887].

— und **H. Schönewald**, Anlagerung von schwefliger Säure an Chinin und an Conchinin, Ber. 35, 2980 [1902].

— und **F. Stockhausen**, β-Oxychinaldin und Kondensation des γ-Chlorchinaldins mit Formaldehyd, Ber. 35, 2554 [1902].

— und **E. Wagstaffe**, Kondensation von Chloral und Butylchloral mit Aceton und Acetophenon, Ber. 26, 554 [1893].

— und **F. Wolff**, Über Reduktionsprodukte der Cinchomeronsäure und Apophyllensäure, Ber. 29, 2187 [1896].

G. Körner, vgl. **O. Fischer** und **W. Koenigs**.

V. Kohlschütter, Über die Verbindungen der Uransäure mit schwefliger Säure, Lieb. Ann. 311, 1 [1900].

— Über das Uranrot, Lieb. Ann. 314, 311 [1901].

V. Kohlschütter, Über das Vorkommen von Stickstoff und Helium in Uranmineralien, Lieb. Ann. **317**, 158 [1901].
— Über Oxalouranoverbindungen, Ber. **34**, 3619 [1901].
— Über Doppelsalze des Cadmiums und Quecksilbers, Ber. **35**, 483 [1902].
— vgl. auch **K. A. Hofmann.**
— und **H. Rossi,** Über die Uranooxalsäure, Ber. **34**, 1472 [1901].
A. Korn, vgl. **K. A. Hofmann.**
J. Kranzfeld, vgl. **E. Bamberger.**
G. Krüß, Über die Konstitution von Lösungen, Ber. **15**, 1243 [1882].
— Über die Schwefelverbindungen des Molybdäns, Ber. **16**, 2044 [1883]; **17**, 1769 [1884].
— Beobachtungen über die höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers, Ber. **17**, 2593 [1884].
— Neue Darstellungsmethode für Nitrile, Ber. **17**, 1766 [1884].
— Einfluß der Temperatur auf spektralanalytische Beobachtungen und Messungen, Ber. **17**, 2732 [1884].
— Zur quantitativen Spektralanalyse, Ber. **18**, 983 [1885].
— Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Zusammensetzung organischer Verbindungen, Ber. **18**, 1426 [1885]; Zeitschrift physik. Chem. **2**, 312 [1888]; **18**, 559 [1895].
— Titerstellung der Lösungen von Kaliumpermanganat, Ber. **18**, 1580 [1885].
— Über innere Molekularbewegung, Ber. **18**, 2586 [1885].
— Über die Oxyde des Goldes, Ber. **19**, 2541 [1886].
— Atomgewicht des Goldes, Ber. **20**, 205, 2365 [1887]; **21**, 126 [1888].
— Über sublimiertes Aurichlorid, Ber. **20**, 211 [1887].
— Untersuchungen über das Gold, Lieb. Ann. **237**, 274 [1887]; **238**, 30, 241 [1887].
— Über einen Universalspektralapparat für qualitative und quantitative Analyse, Ber. **19**, 2739 [1886].
— Neues Vorkommen des Germaniums, Ber. **21**, 131 [1888].
— Beiträge zur Chemie des Erbiums und Didyms, Lieb. Ann. **265**, 1 [1891].
— Bildung von Sulfosalzen des Vanadins, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 264 [1893].
— Untersuchung der seltenen Gadoliniterden, besonders Äquivalentbestimmung derselben durch Überführung von Oxyd in Sulfat, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 44 [1893].
— Elektrolyse von Lösungen seltener Erden, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 60 [1893].
— Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und salzsaures Anilin, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 108 [1893].
— Über Erbinerde, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 353 [1893].

G. **Krüß**, Schwefelverbindungen des Thoriums, Zeitschr. anorg. Chem. **6**, 49 [1894].

— und M. **Althausse**, Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspektren organischer Verbindungen, Ber. **22**, 2065 [1889].

— und L. **Hoffmann**, Über die Sulfide des Goldes, Ber. **20**, 2369, 2704 [1887].

— und K. A. **Hofmann**, Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 89 [1893].

— — Über die Holminerde, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 407 [1893].

— — Über die Terbinerde, Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 27 [1893].

— und E. **Jaeger**, Über das Chrom, Ber. **22**, 2028 [1889].

— — Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten, Zeitschrift analyt. Chem. **27**, 721 [1888].

— und P. **Kiesewetter**, Absorptionsspektra erzeugende seltene Erden, Ber. **21**, 2310 [1888].

— und H. **Krüß**, Neue Methode der quantitativen Spektralanalyse, Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 31 [1895].

— und A. **Loose**, Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 92 [1893].

— — Annähernde Bestimmung des Äquivalentes seltener Erden durch Titration, Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 161 [1893].

— und H. **Moraht**, Spektrocolorimetrische Eisen- bzw. Rhodanbestimmung, Ber. **22**, 2054 [1889].

— — Über Eisendoppelrhodanide, Ber. **22**, 2061 [1889].

— — Über Beryllium, Ber. **23**, 727, 2552 [1890]; Lieb. Ann. **262**, 38 [1891].

— — Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden, Lieb. Ann. **260**, 193 [1890].

— und S. **Oeconomides**, Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Absorptionsvermögen organischer Verbindungen, Ber. **16**, 2051 [1883].

— und K. **Ohnmais**, Über Vanadinsulfosalze, Ber. **23**, 2547 [1890].

— und F. **Schmidt**, Über Kobalt und Nickel, Ber. **22**, 11, 2026 [1889].

— — Über Goldhalogenverbindungen, Journ. f. pr. Chem. **38**, 77 [1888].

— — Atomgewichtsbestimmung von Nickel, Zeitschr. anorg. Chem. **2**, 235 [1892].

— — Doppelhalogenverbindungen des Goldes, Journ. f. pr. Chem. **47**, 301 [1893].

— — Verhalten von Chlor und Brom gegen Gold, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 421 [1893].

— und H. **Solereder**, Reduzierbarkeit anorganischer Sulfosalze durch Wasserstoff, Ber. **19**, 2729 [1886].

G. Krüß und **E. Thiele**, Lösungszustand des Jods und Ursachen der verschiedenen Farben der Lösungen, Zeitschr. anorg. Chem. 7, 52 [1894].
— und **O. Unger**, Schwermetallsalze der Bichromsäure, Zeitschr. anorg. Chem. 8, 452 [1895].
— und **C. Volk**, Schwefelverbindungen des Thoriums, Zeitschr. anorg. Chem. 5, 75 [1894].
H. Krüß, vgl. **G. Krüß.**
F. Küspert, vgl. **K. A. Hofmann.**
F. Kuhlemann, vgl. **E. Bamberger.**
A. Lachman, vgl. **J. Thiele.**
C. Ladisch, vgl. **A. Einhorn.**
L. Landsberg, vgl. **A. Baeyer.**
K. Landsteiner, vgl. **E. Bamberger.**
Lassar-Cohn, Über Oxydationsprodukte der Cholalsäure, Ber. 32, 683 [1899].
R. Lauch, Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Additionsprodukten der unterchlorigen Säure, Ber. 18, 2287 [1885].
— vgl. auch **A. Einhorn.**
M. J. Lazarus, vgl. **A. Baeyer** und **P. Friedlaender.**
A. Lehne, Kondensation von Benzhydrol und Naphtalin, Ber. 13, 358 [1880].
F. Lengfeld, vgl. **E. Bamberger.**
G. Leser, Über einige Derivate des Orthoxylols, Ber. 17, 1824 [1884].
R. Lessing, vgl. **R. Willstätter.**
R. Leuckart, Verhalten der beiden isomeren Monobromzimtsäuren gegen konzentrierte Schwefelsäure, Ber. 15, 16 [1882].
H. v. Liebig, vgl. **A. Baeyer.**
E. Lindenberg, vgl. **A. Einhorn.**
G. Link, Über Phloroglucin- und Diresorcinphtaleïn und deren Phtaline, Ber. 13, 1652 [1880].
W. Lodter, vgl. **E. Bamberger.**
R. Löhr, vgl. **A. Baeyer.**
W. Löw, Über Indigodicarbonsäure, Ber. 18, 947 [1885].
— Einwirkung rauchender Salpetersäure auf p-Xylylenbromid, Ber. 18, 2072 [1885].
— Über Terephtalaldehyd, Lieb. Ann. 231, 361 [1885].
— vgl. auch **B. Homolka.**
H. van Loo, vgl. **O. Fischer.**
A. Loose, vgl. **G. Krüß.**
J. Lorenzen, vgl. **E. Bamberger.**
E. Lossow, vgl. **W. Koenigs** und **J. Thiele.**
J. M. Lovén, Einwirkung salpetriger Säure auf Sulfodiessigsäure, Ber. 18, 3241 [1885].

J. M. Lovén, Zur Kenntnis der Perkinschen Reaktion: Synthese einer schwefelsubstituierten Zimtsäure, Ber. 18, 3242 [1885].

O. Lowman, vgl. **L. Claisen.**

K. Lüdecke, vgl. **R. Willstätter.**

J. S. Lumsden, vgl. **A. Einhorn.**

J. Mähly, vgl. **P. Friedlaender.**

C. Mai, vgl. **W. Koenigs.**

O. Manasse, Verhalten von Amylnitrit gegen Nitrosoketone, Ber. 21, 2176 [1888].

— Umwandlung des Nitrosocamphers in Campherimid und über Campherdioxime, Ber. 26, 241 [1893].

— Synthese aromatischer Oxyalkohole, Ber. 27, 409 [1894].

— Über Oxycampher, Ber. 30, 659 [1897]; 35, 3811 [1902].

— Über die Schmelzpunkte einiger Derivate des Amidocamphers (Berichtigung), Ber. 31, 3260 [1898].

— Synthese aromatischer Oxyalkohole, Ber. 35, 3844 [1902].

— vgl. auch **A. Baeyer** und **L. Claisen.**

— und **H. Rupe**, Oxydation des Menthons, Ber. 27, 1818 [1894].

— und **E. Samuel**, Reaktionen des Campherchinons, Ber. 30, 3157 [1897]; 31, 3258 [1898]; 35, 3829 [1902].

W. Manchot, vgl. **J. Thiele.**

Ph. Manck, vgl. **H. v. Pechmann.**

E. C. Marburg, vgl. **K. A. Hofmann.**

W. Marx, vgl. **R. Willstätter.**

C. Maull, vgl. **H. Rupe.**

F. Mawrow, vgl. **W. Muthmann.**

E. Mayer, vgl. **R. Willstätter.**

E. Mayr, vgl. **J. Thiele.**

F. Meimberg, vgl. **E. Bamberger** und **W. Koenigs.**

J. Meisenheimer, Über Nitroanthracen, Ber. 33, 3547 [1900].

— Über Reaktionen aromatischer Nitrokörper, Lieb. Ann. 323, 205 [1902].

— vgl. auch **J. Thiele.**

A. Mengel, vgl. **W. Koenigs.**

C. Mettler, Die elektrolytische Reduktion aromatischer Ester, Ber. 37, 3692 [1904].

— vgl. auch **A. Einhorn.**

K. Metzeler, Über ein Jodderivat des Chinons, Ber. 21, 2554, 3018 [1888].

A. Meyenberg, Kondensation von Malonester mit Aceton, Ber. 28, 785 [1895].

— vgl. auch **A. Einhorn.**

C. Meyer, vgl. **W. Koenigs** und **J. Thiele.**

L. Meyerowitz, vgl. **L. Claisen.**

H. Moraht, Titration von Eisenoxydsalzen, Zeitschr. anorg. Chem. **1**, 211 [1892].
— vgl. auch **G. Krüß.**
— und **C. Wischin**, Zur Kenntnis des Osmiums, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 153 [1893].
H. F. Morley, Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Mono- und Diäthylendiphenyldiamin, Ber. **12**, 1793 [1879].
— vgl. auch **C. Wurster.**
R. Moscheles, vgl. **H. Cornelius.**
A. Mothwurf, Über die Einwirkung von Triphenylcarbinol auf Hydroxylamin, Ber. **37**, 3150 [1904].
— Über Tri-p-tolylcarbinol, Ber. **37**, 3153 [1904].
A. Müller, vgl. **W. Koenigs.**
F. Müller, vgl. **P. Friedlaender.**
H. Müller, vgl. **H. v. Pechmann.**
J. Müller, vgl. **E. Bamberger.**
R. Müller, vgl. **E. Bamberger.**
W. Müller, vgl. **R. Willstätter.**
W. Muthmann, Bildung von Methandisulfosäure, Ber. **31**, 1880 [1898].
— Wertigkeit der Ceritmetalle, Ber. **31**, 1829 [1898].
— und **A. Clever**, Zur Kenntnis der Verbindungen des Arsens mit dem Selen, Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 117 [1895].
— — Über einige Verbindungen des Phosphors mit dem Selen, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 191 [1896].
— — Über Stickstoffpentasulfid, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 200 [1896].
— — Untersuchungen über den Schwefelstickstoff, Ber. **29**, 340 [1896].
— und **F. Mawrow**, Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 268 [1896].
— — Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 209 [1896].
— und **W. Nagel**, Über Permolybdate, Zeitschr. anorg. Chem. **17**, 73 [1898].
— — Über Ozomolybdate, Ber. **31**, 1836 [1898].
— — Zur Kenntnis der niedersten Oxydationsstufe des Molybdäns, Ber. **31**, 2009 [1898].
— und **H. Rölig**, Löslichkeit des schwefelsauren Ceroxyduls in Wasser, Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 450 [1898].
— — Trennung der Ceritmetalle und Löslichkeit ihrer Sulfide in Wasser, Ber. **31**, 1718 [1898].
— und **J. Schäfer**, Über Selen, Ber. **26**, 1008 [1893].
— und **E. Schröder**, Trennung des Tellurs vom Antimon, Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 433 [1897].
— — Zusammensetzung einiger Tellurmineralien, Zeitschr. f. Krist. **29**, 140 [1898].
— und **E. Seitter**, Über Schwefelstickstoff, Ber. **30**, 627 [1897].

W. Muthmann und **L. Stützel**, Über Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium, Ber. 31, 1732 [1898].
— — Spektralanalyse von Neodym und Praseodym, Ber. 32, 2653 [1899].
W. Nagel, vgl. **W. Muthmann.**
O. Nauen, Über Triphenylmethylamin, Ber. 17, 442 [1884].
J. U. Nef, Über einige Derivate des Durols, Ber. 18, 2801 [1885].
— Über Benzochinoncarbonsäuren, Ber. 18, 3496 [1885]; Lieb. Ann. 237, 1 [1887].
— Über die Chinontetracarbonsäure, Ber. 19, 516 [1886].
— Darstellung von Nitranilsäure aus Chloranil, Ber. 20, 2027 [1887].
— vgl. auch **W. Koenigs.**
F. Neger, vgl. **H. v. Pechmann.**
R. de Neufville, vgl. **H. v. Pechmann.**
A. Nieme, vgl. **H. v. Pechmann.**
F. Konek de Norwall, vgl. **A. Einhorn.**
W. Noyes, vgl. **A. Baeyer.**
S. Oeconomides, vgl. **A. Baeyer** und **G. Krüß.**
E. Oehler, vgl. **A. Baeyer.**
K. Ohnmais, vgl. **G. Krüß.**
H. Oppenheimer, Einwirkung von Ammoniak auf Terephtalaldehyd, Ber. 19, 574 [1886].
— Einwirkung von Cyankalium auf Terephtalaldehyd, Ber. 19, 1814 [1886].
— Kondensation von Terephtalaldehyd mit Kohlenwasserstoffen, Ber. 19, 2028 [1886].
M. Oppenheimer, vgl. **A. Einhorn.**
W. Osborne, vgl. **J. Thiele.**
H. Ostermaier, vgl. **P. Friedlaender.**
R. Otte, vgl. **H. v. Pechmann.**
St. C. Papastavros, vgl. **A. Einhorn.**
C. Pape, vgl. **A. Baeyer.**
A. Papendieck, vgl. **E. Buchner.**
H. v. Pechmann, Über die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoesäure mit Phenolen, Ber. 13, 1608 [1880]; 14, 1859 [1881].
— Kondensation der Orthobenzoylbenzoesäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ber. 14, 1865 [1881].
— Kondensationsprodukte zweibasischer Fettsäuren, Ber. 15, 881 [1882].
— Über ein Kondensationsprodukt der Äpfelsäure, Ber. 17, 936 [1884].
— Über ein Kondensationsprodukt aus Chinon und Acetessigäther, Ber. 17, 3005 [1884].
— Neue Bildungsweise der Cumarine. Synthese des Daphnetins, Ber. 17, 929 [1884].
— Über die Cumalinsäure. Synthese von Pyridinderivaten, Ber. 17, 2396 [1884].

H. v. Pechmann, Über die Acetondicarbonsäure, Ber. **17**, 2542 [1884].
— Zur Konstitution der aus Cumalinsäure entstehenden Pyridinderivate, Ber. **18**, 317 [1885].
— Zur Konstitution des Glutazins, Ber. **20**, 2655 [1887].
— Zur Kenntnis der Isonitrosoverbindungen, Ber. **20**, 2904 [1887].
— Über das Diacetyl und seine Homologen, Ber. **20**, 3162 [1887].
— Spaltung der Nitrosoketone, Ber. **20**, 3213 [1887].
— Studien über 1,2-Diketone, Ber. **21**, 1411 [1888].
— Über Osazone, Ber. **21**, 2751 [1888].
— Über die Reduktion des Diacetyls, Ber. **22**, 2214 [1889].
— Über das Diphenyltriketon, Ber. **22**, 852 [1889]; **23**, 3375 [1890].
— Oxydation des s-Methyläthyläthylenglycols, Ber. **23**, 2427 [1890].
— Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetondicarbonsäureäther, Ber. **24**, 857 [1891].
— Über eine bequeme Darstellungsmethode der Dehydracetsäure, Ber. **24**, 3600 [1891].
— Darstellung der fetten 1,2-Diketone, Ber. **24**, 3954 [1891].
— Zur Kenntnis des Acetondicarbonsäureäthers, Ber. **24**, 4095 [1891].
— Untersuchungen über die Spaltungsprodukte von α-Oxysäuren: Acetondicarbonsäure, Lieb. Ann. **261**, 151 [1891].
— Untersuchungen über Osotriazole, Lieb. Ann. **262**, 265 [1891].
— Über die Cumalinsäure und das Cumalin, die Muttersubstanz des Cumarins, Lieb. Ann. **264**, 261 [1891]; **273**, 164 [1893].
— Über die Einführung von Säureradikalen in den Acetessigäther, Ber. **25**, 410 [1892].
— Über die Konstitution des Acetessigäthers und des sogenannten Formylessigäthers, Ber. **25**, 1040 [1892].
— Über die sogenannten gemischten Azoverbindungen, Ber. **25**, 3190 [1892].
— Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure, Ber. **25**, 3175 [1892].
— Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen, Ber. **25**, 3505 [1892].
— Über die Oxydation der Hydrazone und die Bülowsche Reaktion, Ber. **26**, 1045 [1893].
— Bildungsweisen der Formazylverbindungen, Ber. **27**, 320 [1894].
— Studien über gemischte Formazylverbindungen, Ber. **27**, 1679 [1894].
— Über Eigenschaften und Spaltung isomerer Amidine, Ber. **27**, 1699 [1894].
— Über Diazomethan, Ber. **27**, 1888 [1894]; **28**, 855, 1624 [1895].
— Über Benzolsulfinsäurederivate des Diazobenzols, Ber. **28**, 861 [1895].
— Verhalten aromatischer Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien, Ber. **28**, 863 [1895].
— Über gemischte Amidine und Tautomerie, Ber. **28**, 869, 2362 [1895].
— Verhalten fetter Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien, Ber. **28**, 1847 [1895].

H. v. Pechmann und **O. Baltzer**, Über das α-Pyridon (α-Oxypyridin), Ber. **24**, 3144 [1891].

— — Über einige Homologe des n-Phenylosotriazols, Lieb. Ann. **262**, 302 [1891].

— — Über das Osotriazol, Lieb. Ann. **262**, 314 [1891].

— und **B. S. Burton**, Über die Einwirkung von Chlorphosphor auf Acetondicarbonsäureäther, Ber. **20**, 145 [1887].

— und **J. B. Cohen**, Über die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther. Das β-Methylumbelliferon, Ber. **17**, 2129, 2187 [1884].

— und **H. Cornelius**, Über die Synthese des Orcins aus Acetondicarbonsäureäther, Ber. **19**, 1447 [1886].

— und **F. Dahl**, Über die Reduktionsprodukte der 1,2-Diketone, Ber. **23**, 2421 [1890].

— und **M. Dünschmann**, Über Substitutionsprodukte der Acetondicarbonsäure, Ber. **18**, 2289 [1885]; Lieb. Ann. **261**, 173 [1891].

— und **C. Duisberg**, Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther, Ber. **16**, 2119 [1883].

— und **L. Frobenius**, Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen und Nitrosamine, Ber. **27**, 651 [1894]; **28**, 170 [1895].

— — Über aromatische Bisdiazoverbindungen, Ber. **27**, 703 [1894].

— — Zur Kenntnis des p-Nitrodiazobenzols, Ber. **27**, 672 [1894].

— — Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzol, Ber. **27**, 898 [1894].

— und **P. Henry**, Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonester, Ber. **26**, 997 [1893].

— und **K. Jenisch**, Über alkylsubstituierte Acetondicarbonsäuren, Ber. **24**, 3248 [1891].

— — Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetondicarbonsäure, Ber. **24**, 3252 [1891].

— — Reduktion der Acetondicarbonsäure, Ber. **24**, 3250 [1891].

— — Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure, Ber. **24**, 3255 [1891].

— und **A. Jonas**, Das Methyl-n-phenylosotriazol und seine Derivate, Lieb. Ann. **262**, 277 [1891].

— und **Ph. Manck**, Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethandisulfosäure, Ber. **28**, 2374 [1895].

— und **H. Müller**, Über neue Diketone der aromatischen Reihe, Ber. **21**, 2119 [1888].

— — Über gemischte 1,2-Diketone, Ber. **22**, 2127 [1889].

— und **F. Neger**, Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäure, Lieb. Ann. **273**, 186 [1893].

H. v. Pechmann und **R. de Neufville**, Über das Diphenyltriketon, Ber. **23**, 3375 [1890].
— und **A. Nieme**, Die Citracumalsäure, ein Kondensationsprodukt der Acetondicarbonsäure, Lieb. Ann. **261**, 190 [1891].
— und **R. Otte**, Die Homologen des Diacetyls, Ber. **22**, 2115 [1889].
— und **P. Runge**, Oxydation der Formazylverbindungen, Ber. **27**, 323, 2920 [1894].
— — Über Spaltungsprodukte der Formazylverbindungen, Ber. **27**, 1693 [1894].
— und **L. Seeberger**, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf s-Benzoylphenylhydrazin, Ber. **27**, 2121 [1894].
— und **H. Stokes**, Einwirkung von Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäther, Ber. **18**, 2290 [1885]; **19**, 2694 [1886].
— und **L. Vanino**, Darstellung von Acylsuperoxyden, Ber. **27**, 1511 [1894].
— — Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure, Ber. **27**, 219 [1894].
— — Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan, Ber. **28**, 2383 [1895].
— und **E. Wedekind**, Über das Aldol des Diacetyls, Ber. **28**, 1845 [1895].
— — Konstitution der Tetrazoliumbasen, Ber. **28**, 1688 [1895].
— und **K. Wehsarg**, Über Diisonitrosoaceton, Ber. **19**, 2465 [1886]; **21**, 2989 [1888].
— — Versuche über Hydrazoxime, Ber. **21**, 2994 [1888].
— und **W. Welsh**, Über einige neue Cumarine, Ber. **17**, 1646 [1884].
— — Über Kondensationsprodukte der Äpfelsäure. Bildung von Pyridinderivaten, Ber. **17**, 2384 [1884].

W. H. Perkin jun., Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther, Ber. **16**, 208 [1883].
— Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigester, Benzoylessigester und auf Malonsäureester, Ber. **16**, 1787 [1883].
— Einwirkung von Äthylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther, Ber. **16**, 2136 [1883].
— Einwirkung von Äthylenbromid auf Malonsäureäther, Ber. **17**, 54 [1884].
— Existenz des Trimethylenringes, Ber. **17**, 323 [1884].
— Über Benzoylessigsäure, Journ. chem. soc. **1884**, I, 170.
— Über Trimethylenderivate, Ber. **17**, 1440 [1884].
— Einwirkung von Dibrombernsteinsäureäther auf Malonsäureäther, Ber. **17**, 1652 [1884].
— Über Dehydracetsäure, Ber. **18**, 218 [1885].
— Notiz über Trimethylenjodid, Ber. **18**, 221 [1885].
— Notiz über die Einwirkung von Anilin auf den Methyläther der Dehydracetsäure, Ber. **18**, 682 [1885].
— Über die Trimethylendicarbonsäure, Ber. **18**, 1734 [1885].

W. H. Perkin jun., Über die Pentamethylentricarbonsäure, Ber. 18, 3246 [1885].
— Über Benzoylessigsäure und Derivate, Journ. chem. soc. 1885, I, 240.
— vgl. auch **A. Baeyer.**
— und **G. Bellenot**, Über die Paranitrobenzoylessigsäure, Ber. 17, 326 [1884]; 18, 951 [1885].
— und **C. Bernhart**, Über die Dehydracetsäure, Ber. 17, 1522 [1884].
M. v. Pettenkofer, A. Baeyer und **Cl. Zimmermann**, Über die Reinigung des Liebig-Denkmals in München, Ber. 17, 230 [1884].
A. Pfannenstiehl, vgl. **R. Willstätter.**
H. Pfeiffer, vgl. **A. Einhorn.**
O. von der Pfordten, Zur Reduktion der Molybdänverbindungen, Ber. 15, 1925 [1882].
— Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure, Ber. 15, 1929 [1882].
— Zur Reduktion der Wolframverbindungen, Ber. 15, 2975 [1882]; 16, 508 [1883].
— Beiträge zur Kenntnis des Molybdäns und Wolframs, Lieb. Ann. 222, 137 [1884].
— Untersuchungen über das Titan, Ber. 17, 727 [1884]; Lieb. Ann. 234, 257 [1886]; 237, 101 [1887].
— Reduktion der Molybdänsulfide, Ber. 17, 731 [1884].
— Desarsenierung des Schwefelwasserstoffgases, Ber. 17, 2897 [1884].
— Bildung roter Silberlösungen durch Reduktion, Ber. 18, 1407 [1885].
— Zur Kondensation der Blausäure, Ber. 18, 1875 [1885].
— Neues Absorptionsmittel für Sauerstoff, Lieb. Ann. 228, 112 [1885].
— Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers, Ber. 20, 1458, 3375 [1887]; 21, 2288 [1888].
— Nomenklatur der anorganischen Verbindungen, Ber. 22, 3352 [1889].
— und **W. Bruns**, Über Quecksilberoxydul, Ber. 21, 2010 [1888].
— und **Th. Koenig**, Über Titan, Ber. 21, 1708 [1888]; 22, 1485, 2070 [1889].
B. Pfyl, vgl. **A. Einhorn.**
M. Philip, vgl. **E. Bamberger.**
R. H. Pickard, vgl. **J. Thiele.**
O. Piloty, Über den Zusammenhang der Bisnitrosylverbindungen mit den Nitrosokörpern, Ber. 35, 3090 [1902].
— und **C. Finckh**, Über die Harnsäuregruppe: a) Über das Murexid und einige ihm nahestehende Harnsäurederivate; b) Über das Uramil, Lieb. Ann. 333, 22 [1904].
— und **B. Graf Schwerin**, Über das Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate, Ber. 34, 1863 [1901].
— — Über die Existenz von Derivaten des vierwertigen Stickstoffs, Ber. 34, 1870, 2354 [1901].

O. Piloty und **W. Vogel**, Über die Konstitution des Porphyrexids, eines Analogons des Isatins, Ber. 36, 1283 [1903].

L. Platz, vgl. **W. Dieckmann.**

W. Prandtl, vgl. **K. A. Hofmann.**

G. Prausnitz, Über das β-Lacton der Metanitrophenylmilchsäure, Ber. 17, 595 [1884].

— vgl. auch **A. Einhorn.**

B. Prentice, vgl. **A. Baeyer.**

A. Prettner, vgl. **A. Einhorn.**

R. Pummerer, vgl. **R. Willstätter.**

W. O. Rabe, vgl. **K. A. Hofmann.**

B. Rassow, vgl. **A. Einhorn.**

M. Reins, vgl. **K. A. Hofmann.**

E. Renouf, Über Dimethylhydrazin, Ber. 13, 2169 [1880].

— Über einige Derivate des Triphenylmethans, Ber. 16, 1301 [1883].

— vgl. auch **O. Fischer.**

V. v. Richter, Über Cinnolinderivate, Ber. 16, 677 [1883].

C. Riedel, Konstitution des Nitrosodimethyl-m-toluidins, Ber. 13, 126 [1880].

— Zur Kenntnis der Carbonsäuren des Chinolins und des Pyridins, Ber. 16, 1609 [1883].

— vgl. auch **O. Fischer** und **C. Wurster.**

C. Riemerschmied, Über das β-Oxychinolin, Ber. 16, 721 [1883].

— vgl. auch **O. Fischer.**

H. Rölig, vgl. **W. Muthmann.**

H. Rößner, vgl. **J. Thiele.**

L. Roser, vgl. **O. Fischer** und **C. Wurster.**

H. Rossi, vgl. **V. Kohlschütter.**

C. Rudolph, vgl. **O. Fischer.**

P. Runge, vgl. **H. v. Pechmann.**

H. Rupe, Ureïde von α-Ketonalkoholen und ihre Spaltungsprodukte, Ber. 27, 582 [1894].

— vgl. auch **A. Baeyer** und **O. Manasse.**

— und **C. Maull**, Derivate der Camphersäure, Ber. 26, 1200 [1893].

E. Ruppert, vgl. **A. Einhorn.**

E. Samuel, vgl. **O. Manasse.**

J. Sand, Zur Konstitution der Verbindungen von Äthylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen, Ber. 34, 1385 [1901].

— Morpholin aus Äthylen mittelst der Quecksilberäthyläthersalze, Ber. 34, 2907 [1901].

— Cyklische Quecksilberkohlenstoffverbindungen, Ber. 34, 2910 [1901].

— Über Kobalto- und Kobaltiverbindungen, Ber. 36, 1436 [1903].

— Anorganische Additionsverbindungen ungesättigter Substanzen, Lieb. Ann. 329, 135 [1903].

J. Sand und **O. Genßler**, Über Pentamminnitrosokobaltsalze, Ber. **36**, 2084 [1903]; Lieb. Ann. **329**, 194 [1903].
— — Mercuriverbindungen aus Ketonen, Ber. **36**, 3699 [1903].
— und **F. Singer**, Mercuriverbindungen aus Terpineol und Dimethylheptenol, Ber. **35**, 3170 [1902].
— — Einwirkung von Mercurisalzen auf ungesättigte Alkohole und Oxime, Lieb. Ann. **329**, 166 [1903].
— — Stickoxyd und das Grignardsche Reagens, Lieb. Ann. **329**, 190 [1903].
— — Mercuriacetat und Essigsäureanhydrid, Ber. **36**, 3707 [1903].
J. Schäfer, vgl. **W. Muthmann.**
A. Scheibe, vgl. **C. Wurster.**
E. Scherks, Über Hydrindonaphtencarbonsäure, Ber. **18**, 378 [1885].
K. Schleußner, vgl. **J. Thiele.**
W. Schieffelin, vgl. **E. Bamberger.**
A. Schillinger, vgl. auch **A. Baeyer.**
— und **S. Wleügel**, Über Anthroxanaldehyd und Anthroxansäure, Ber. **16**, 2222 [1883].
J. Schmidlin, vgl. **A. Einhorn.**
C. Schmidt, vgl. **O. Fischer.**
F. W. Schmidt, Läßt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen? Zeitschr. anal. Chem. **31**, 372 [1892].
— vgl. auch **G. Krüß.**
E. Schobig, vgl. **C. Wurster.**
R. Schoder, vgl. **A. Baeyer.**
H. Schoenewald, vgl. **W. Koenigs.**
C. Schraube, vgl. **A. Baeyer.**
E. Schröder, vgl. **W. Muthmann.**
B. Graf Schwerin, vgl. **O. Piloty.**
L. Seeberger, vgl. **E. Bamberger** und **H. v. Pechmann.**
L. Seemann, vgl. **L. Vanino.**
E. Seitter, vgl. **W. Muthmann** und **L. Vanino.**
R. Sendtner, Einwirkung von Oxalsäureäthyläther auf Dimethyl-p-phenylendiamin, Ber. **12**, 530 [1879].
— vgl. auch **C. Wurster.**
O. Seuffert, vgl. **A. Baeyer.**
P. Sherman, vgl. **A. Einhorn.**
W. v. Sicherer, vgl. **R. Willstätter.**
F. Singer, vgl. **J. Sand.**
H. Solereder, vgl. **G. Krüß.**
A. Spiegel, Über Vulpinsäure, Ber. **13**, 1629, 2219 [1880]; **14**, 873, 1686 [1881]; **15**, 1546 [1882]; Lieb. Ann. **219**, 1 [1883].
— Synthese der Tropasäure aus Acetophenon, Ber. **14**, 235 [1881].
— Synthese der Atrolactinsäure aus Acetophenon, Ber. **14**, 1352 [1881].
— Über die Euxanthinsäure, Ber. **15**, 1964 [1882].

O. Stange, vgl. **J. Thiele.**
R. Stein, vgl. **W. Dieckmann.**
H. Steinbock, vgl. **O. Piloty.**
A. Steiner, Über Dithymoläthan, Ber. **11**, 287 [1878].
H. Sternitzki, vgl. **E. Bamberger.**
L. Stettenheimer, vgl. **E. Bamberger.**
A. Stock, vgl. **O. Piloty.**
R. Stock, vgl. **L. Claisen.**
F. Stockhausen, vgl. **W. Koenigs.**
H. Stokes, vgl. **H. v. Pechmann.**
F. Stolz, vgl. **B. Homolka.**
L. Storch, vgl. **E. Bamberger.**
L. Straßer, vgl. **E. Bamberger.**
F. Straus, vgl. **J. Thiele.**
E. Strauß, vgl. **K. A. Hofmann.**
L. Stützel, vgl. **W. Muthmann.**
N. Stylos, vgl. **L. Claisen.**
W. Suida, Über Isatin und seine Derivate, Ber. **11**, 584 [1878]; **13**, 1326 [1880].
N. Sulzberger, vgl. **J. Thiele.**
Y. Tahara, vgl. **A. Einhorn.**
E. Thiele, Dampfdichtebestimmung von Jod in verschiedenen Atmosphären, Zeitschr. anorg. Chem. **1**, 277 [1892].
— Spektrophotometrische Untersuchungen der verschiedenfarbigen Jodlösungen, Zeitschr. physik. Chem. **16**, 147 [1895].
— vgl. auch **G. Krüß** und **L. Vanino.**
— und **H. Weil**, Über Benzylenimid, Ber. **28**, 1650 [1895].
J. Thiele, Über Isocyantetrabromid (Tetrabromformalazin), Ber. **26**, 2645 [1893].
— Über Tetramethyläthylennitrosochlorid (2-Chlor-3-nitroso-2,3-dimethylbutan), Ber. **27**, 454 [1894].
— Über Phenylazocarbonamid und -carbonsäure, Ber. **28**, 2599 [1895].
— Zur Konstitution des Nitramids, Lieb. Ann. **296**, 100 [1897].
— Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon und Dibenzoylstyrol, Ber. **31**, 1247 [1898].
— Zur Kenntnis des Amidoguanidins, Lieb. Ann. **302**, 275 [1898].
— Zur Darstellung des Amidoguanidins, Lieb. Ann. **302**, 332 [1898].
— Über Guanidinsilber, Lieb. Ann. **302**, 334 [1898].
— Über Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols, Lieb. Ann. **303**, 57 [1898].
— Über Kondensationsprodukte der Phenyl-i-crotonsäure und über isomere Lactone von γ-Ketonsäuren, Lieb. Ann. **303**, 217 [1898].
— Kondensation des Nitromethans mit aromatischen Aldehyden, Ber. **32**, 1293 [1899].
— Über Hydrocinnamoin, Ber. **32**, 1296 [1899].

J. Thiele, Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, Lieb. Ann. **306**, 87 [1899].
— Die Reduktion des Benzils, Lieb. Ann. **306**, 142 [1899].
— Über Dibenzalpropionsäure und Phenacylzimtsäure, Lieb. Ann. **306**, 145 [1899].
— Über isomere Diphenylcrotonlactone, Lieb. Ann. **306**, 194 [1899].
— Über die Kondensation von Phenyl-i-crotonsäure mit Pyrocinchonsäureanhydrid, Lieb. Ann. **306**, 240 [1899].
— Zur Konstitution des Benzols, Lieb. Ann. **308**, 213 [1899].
— Über das feste Butadiëndibromid, Lieb. Ann. **308**, 333 [1899].
— Ketonreaktionen bei dem Cyklopentadiën, Ber. **33**, 666 [1900].
— Kondensationsprodukte des Indens und Fluorens, Ber. **33**, 851 [1900].
— Kondensationsprodukte des Indens, Ber. **33**, 3395 [1900].
— Über die räumliche Deutung der Partialvalenzen, Lieb. Ann. **311**, 241 [1900].
— Über Cyklopentadiënbromide, Lieb. Ann. **314**, 296 [1900].
— Über die Konstitution der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, Lieb. Ann. **319**, 129 [1901].
— Über ungesättigte γ-Lactone, Lieb. Ann. **319**, 144 [1901].
— Zur Kenntnis des Piperylens und Tropilidens, Lieb. Ann. **319**, 226 [1901].
— Über Abkömmlinge des Cyklopentadiëns, Ber. **34**, 68 [1901].
— und **J. Bailey**, Über Hydrazinderivate der Propionsäure, Lieb. Ann. **303**, 75 [1898].
— und **W. Barlow**, Kondensationsprodukte von Amidoguanidin und Semicarbazid mit Chinonen, Lieb. Ann. **302**, 311 [1898].
— und **R. Bihan**, Kondensationsprodukte des Amidoguanidins mit aromatischen Aldehyden und Ketonen, Lieb. Ann. **302**, 299 [1898].
— und **F. Dent**, Zur Kenntnis der Urethane, Lieb. Ann. **302**, 245 [1898].
— — Über die Einwirkung von Chloroform auf wässeriges Alkali, Lieb. Ann. **302**, 273 [1898].
— und **O. Dimroth**, Zur Reduktion der Nitrobenzylchloride, Ber. **28**, 914 [1895].
— — Indol aus o-Diamidostilben, Ber. **28**, 1411 [1895].
— — Versuche mit o- und p-Nitrobenzylchlorid, Lieb. Ann. **305**, 96 [1899].
— und **E. Dralle**, Kondensationsprodukte von Amidoguanidin mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe, Lieb. Ann. **302**, 275 [1898].
— und **H. Eichwede**, Über die Konstitution des Tribromphenolbroms, Ber. **33**, 673 [1900].
— — Über die Einwirkung von Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole, Lieb. Ann. **311**, 363 [1900].

J. Thiele und **R. Escales**, Kondensationsprodukte des 2, 4 - Dinitrotoluols, Ber. 34, 2842 [1901].
— und **S. Haeckel**, Abkömmlinge des Phenylnitroäthylens, Lieb. Ann. 325, 1 [1902].
— und **K. Heidenreich**, Triazolderivate aus Amidoguanidin, Ber. 26, 2598 [1893].
— und **K. Heuser**, Zur Darstellung von Semicarbazid, Lieb. Ann. 288, 311 [1895].
— — Über Hydrazinderivate der Isobuttersäure, Lieb. Ann. 290, 1 [1896].
— und **O. Holzinger**, Über o-Diamidodibenzyl, Lieb. Ann. 305, 96 [1899].
— und **K. Jaeger**, Über Dioxyfluoresceïn, Ber. 34, 2617 [1901].
— — Über Abkömmlinge des Oxyhydrochinons, Ber. 24, 2837 [1901].
— und **H. Ingle**, Über einige Derivate des Tetrazols, Lieb. Ann. 287, 233 [1895].
— und **A. Lachman**, Über einige Nitramine der Harnstoffgruppe, Ber. 27, 1519 [1894].
— — Über das Nitramid, Ber. 27, 1909 [1894].
— — Über Nitroharnstoff, Nitrourethan und Nitramid, Lieb. Ann. 288, 267 [1895].
— und **H. Manchot**, Über Derivate des Triazols, Lieb. Ann. 303, 333 [1898].
— und **E. Mayr**, Über Phenacylbromzimtsäure, Lieb. Ann. 306, 171 [1899].
— — Über das Dibromid der Dibenzalpropionsäure und über Phenacylhydrozimtsäure, Lieb. Ann. 306, 176 [1899].
— und **J. Meisenheimer**, Über die Reduktion der Dibenzalpropionsäure und der Phenylcinnamenylacrylsäure, Lieb. Ann. 306, 225 [1899].
— — Über die Addition von Blausäure an Cinnamylidenmalonsäureester, Lieb. Ann. 306, 247 [1899].
— — Über die Addition von Blausäure an Chinon, Ber. 33, 675 [1900].
— und **C. Meyer**, Über die Reduktion des Methyl- und Äthylnitramins, Ber. 29, 961 [1896].
— und **W. Osborne**, Über Derivate des Prozans, Ber. 30, 2867 [1897].
— — Über Diazoamidoverbindungen der Fettreihe, Lieb. Ann. 305, 64 [1899].
— — Über Derivate des Triazans, Lieb. Ann. 305, 80 [1899].
— und **R. H. Pickard**, Über Umlagerung des Benzalphenylhydrazons, Ber. 31, 1249 [1898].
— — Über Indigooxim, Ber. 31, 1252 [1898].
— — Über Umlagerungen von Hydroxamsäuren, Lieb. Ann. 309, 189 [1900].

J. Thiele und **H. Rößner,** Über das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure, Lieb. Ann. **306**, 201 [1899].

— und **K. Schleußner,** Über Diamidophenylosotriazol, Lieb. Ann. **295**, 129 [1897].

— — Zur Darstellung der Phenylcinnamenylacrylsäure und des Diphenylbutadiëns, Lieb. Ann. **306**, 197 [1899].

— und **O. Stange,** Über Semicarbazid, Ber. **27**, 31 [1894]; Lieb. Ann. **283**, 1 [1894].

— und **F. Straus,** Über die Lactone der Desylessigsäure, Lieb. Ann. **319**, 155 [1901].

— — Über die ungesättigten Lactone der Dihydrocornicularsäure, Lieb. Ann. **319**, 211 [1901].

— und **N. Sulzberger,** Über das Δ^1-ungesättigte Lacton der Benzoylpropionsäure, Lieb. Ann. **319**, 196 [1901].

—, **R. Tischbein** und **E. Lossow,** Über die Angelikalactone, Lieb. Ann. **319**, 180 [1901].

— und **E. Uhlfelder,** Über Nitro- und Amidobiuret, Lieb. Ann. **303**, 93 [1898].

— — Über Nitro- und Amidodicyandiamidin, Lieb. Ann. **303**, 107 [1898].

— und **L. H. Wheeler,** Umlagerung von Hydrazinen in p-Diamine, Ber. **28**, 1538 [1895].

— und **E. Winter,** Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone, Lieb. Ann. **311**, 341 [1900].

— — Über Oxydation bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, Lieb. Ann. **311**, 353 [1900].

H. Tietze, Über Hexahydrochinolin, Ber. **27**, 1478 [1894].

B. Tingle, Einwirkung von Äthyloxalat auf Campher, Journ. chem. soc. **1890**, I, 652.

R. Tischbein, vgl. **J. Thiele.**

P. Tönnies, Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure, Ber. **11**, 1085 [1878].

— Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Ber. **11**, 1511 [1878].

— Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Ber. **12**, 169 [1879].

— Überführung von Furfurangelikasäure in Azelaïnsäure, Ber. **12**, 1200 [1879].

— Beziehungen der Dibrombrenzschleimsäure zur Mucobromsäure, Ber. **12**, 1202 [1879].

— Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol, Ber. **13**, 1845 [1880].

— vgl. auch **A. Baeyer.**

F. Treubert, vgl. **L. Vanino.**

H. Troschke, vgl. **E. Fischer.**

O. Tschacher, Über die Kondensation des m-Nitrobenzaldehydes mit Kohlenwasserstoffen, Ber. **19**, 2463 [1886]; **21**, 188 [1888].

F. Tutein, vgl. **A. Baeyer.**

E. Uhlfelder, Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthranilsäure, Ber. **36**, 1824 [1903].

— vgl. auch **J. Thiele** und **L. Vanino.**

O. Unger, vgl. auch **G. Krüß.**

— und **K. A. Hofmann,** Zur Kenntnis des Thiodiphenylamins, Ber. **29**, 1362 [1896].

L. Vanino, Verhalten der durch unterphosphorige Säure gefällten Elemente gegen Wasserstoffsuperoxyd und Anwendbarkeit der Reaktion zum qualitativen Nachweis von Arsen, Antimon und Wismut bei Gegenwart von Edelmetallen, Ber. **30**, 2001 [1897].

— Über Acylsuperoxyde, Ber. **30**, 2003 [1897].

— Über die Anwendung alkalischer Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse, Ber. **31**, 1763 [1898].

— Über eine allgemeine Eigenschaft der phosphorigen Säure, Pharm. Centralhalle **1899**, 637.

— Zur Darstellung von rauchender Salpetersäure, Ber. **32**, 1392 [1899].

— Nachweis des Formaldehyds mittelst Phloroglucin, Pharm. Centralhalle **1899**, 101.

— Einwirkung von alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid, Ber. **32**, 3615 [1899].

— Über colloidales Wismut, Pharm. Centralhalle **1899**, 276.

— Einwirkung von Formaldehydlösung auf Calciumcarbid, Pharm. Centralhalle **1900**, 666.

— Verhalten wässeriger Formaldehydlösung gegen Schießbaumwolle, Ber. **34**, 1128 [1901].

— Gewichtsanalytische Bestimmung des Formaldehyds mittelst Silbernitrats, Zeitschr. anal. Chem. **40**, 720 [1901].

— Baryumsulfat als Reagens auf colloidale Metallösungen, Ber. **35**, 662 [1902].

— Über den Arsenwasserstoff, Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 856.

— Zur Chlorkalkanalyse, Zeitschr. anal. Chem. **41**, 539 [1902].

— Einwirkung von Natriumdioxyd auf Paraform, Zeitschr. anal. Chem. **41**, 619 [1902].

— Neue Bildungsweise von Trithioformaldehyd, Ber. **35**, 3251 [1902].

— Über eine Entzündung der Schießbaumwolle durch Wasser, Zeitschr. angew. Chem. **15**, 1299 [1902].

— Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Silbernitrat bei Gegenwart starker Basen, Ber. **36**, 3304 [1903].

— Welche Formaldehydlösung eignet sich am besten für das pharm. Laboratorium? Pharm. Centralhalle **1903**, 751.

— Zur Titration des Formaldehyds, Pharm. Centralhalle **1904**, 259.

L. Vanino, Zum Kapitel „Pharaoschlangen“, Pharm. Centralhalle **1904**, 235.
— Über die vermeintliche Löslichkeit des Goldoxyduls in Wasser, Ber. **38**, 462 [1905].
— Über Goldhydrosole, Ber. **38**, 463 [1905].
— Erfahrungen und praktische Ergebnisse über die sogenannten Bologneser Leuchtsteine, Neueste Erfind. und Erfahrg. 1 bis 8.
— vgl. auch **H. v. Pechmann.**
— und **C. Griebel**, Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Schwefelarsen, Zeitschr. anal. Chem. **40**, 589 [1901].
— und **F. Hartl**, Über neue Bildungsweisen colloidaler Lösungen und Verhalten derselben gegen Baryumsulfat, Ber. **37**, 3620 [1904].
— und **O. Hauser**, Neue Trennung von Chlor und Jod, Ber. **32**, 3615 [1899].
— — Doppelsalze des Wismutchlorids mit einigen organischen Basen, Ber. **33**, 2271 [1900]; **34**, 416 [1901].
— — Reduktion von Nitraten durch Einwirkung von Milchsäure, Zeitschr. anal. Chem. **39**, 506 [1900].
— — Einwirkung von Mannit auf Wismutnitrat, Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 210 [1901].
— — Doppelsalze des Wismutrhodanids mit Rhodankalium, Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 219 [1901].
— — Über einige neue Verbindungen des Wismuttrichlorides und Wismuttrijodides, Ber. **35**, 663 [1902].
— — Über das Wismuttetroxyd, Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 381 [1904].
— und **L. Seemann**, Zur quantitativen Bestimmung des Goldes und über seine Trennung von Platin und Iridium, Ber. **32**, 1968 [1899].
— und **E. Seitter**, Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds, Zeitschr. anal. Chem. **40**, 587 [1901].
— — Die Meßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Literatur, Zeitschr. anal. Chem. **41**, 141 [1902].
— und **E. Thiele**, Über Acylsuperoxyde und deren Einwirkung auf reduzierende Körper, Ber. **29**, 1724 [1896].
— und **F. Treubert**, Zur quantitativen Bestimmung der Quecksilberoxydsalze, Ber. **30**, 1999, 2808 [1897].
— — Über eine neue Bestimmung des Wismuts, Ber. **31**, 1303 [1898].
— — Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze, Ber. **31**, 1118 [1898].
— — Zur Trennung von Quecksilber und Wismutsalzen, Ber. **31**, 129 [1898].
— — Über Wismutoxydul, Ber. **31**, 1113, 2267 [1898]; **32**, 1072 [1899].

L. Vanino und **E. Uhlfelder**, Über organische Peroxyde, Ber. **33**, 1043 [1900].
— — Ein neues Präparat der Acetylsalicylsäure, Pharm. Zeitg. **1902**, 847.
— — Über das Anisoylperoxyd, Ber. **37**, 3624 [1904].
V. Villiger, vgl. **A. Baeyer.**
W. Vogel, vgl. **O. Piloty.**
C. Volk, vgl. **G. Krüß.**
E. Wagstaffe, vgl. **W. Koenigs.**
E. Wedekind, vgl. **H. v. Pechmann.**
K. Wehsarg, vgl. **H. v. Pechmann.**
H. Weil, Über Tetramethyldiamidobenzhydrol, Ber. **27**, 1403, 3316 [1894].
— Konstitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe, Ber. **28**, 205 [1895].
— vgl. auch **E. Thiele.**
A. Weinberg, vgl. **P. Friedlaender.**
W. Welsh, vgl. **H. v. Pechmann.**
L. Wheeler, vgl. **J. Thiele.**
E. Wheelwright, vgl. **E. Bamberger.**
O. Widman, Neue Darstellungsmethode von m-Toluidin, Ber. **13**, 676 [1880].
O. Wiede und **K. A. Hofmann**, Neue Klasse von Metallammoniakverbindungen, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 379 [1896].
— vgl. auch **K. A. Hofmann.**
H. Wieland, Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf organische Magnesiumverbindungen, Ber. **36**, 2315 [1903].
— Zur Kenntnis der sogenannten Styrolnitrosite. Über eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure, Ber. **36**, 2558 [1903].
— Reduktion des Benzal-α-nitroacetophenons, Ber. **36**, 3015 [1903].
— Bildung eines 1,2-Dioxims durch Anlagerung von N_2O_3 an die Kohlenstoffdoppelbindung, Ber. **36**, 3022 [1903].
— Über Additionsreaktionen mit nitrosen Gasen, Lieb. Ann. **328**, 155 [1903].
— Zur Kenntnis der Pseudonitrosite, Lieb. Ann. **329**, 225 [1903].
— Beiträge zur Kenntnis aromatischer Ketone, Ber. **37**, 1142 [1904].
— Zur Kenntnis des p-Nitrodibenzoylmethans, Ber. **37**, 1148 [1904].
— Bromcyan und Hydroxylamin, Ber. **37**, 1536 [1904].
— und **J. Bloch**, Einwirkung nitroser Gase auf 1,3-Diketone, Ber. **37**, 1524 [1904].
— — Über Dibenzoyldiazomethan, Ber. **37**, 2524 [1904].
S. Williamson, vgl. **E. Bamberger.**
C. A. Willmack, vgl. **O. Fischer.**
R. Willstätter, Überführung von Pimelinsäure in Cyklopentendicarbonsäure, Ber. **28**, 655 [1895].

R. Willstätter, Neue Bildungsweise der Tropinsäure, Ber. **28**, 2277 [1895].
— Aufspaltung der Tropinsäure, Ber. **28**, 3271 [1895].
— Über einige Derivate der Pipecolinsäure, Ber. **29**, 389 [1896].
— Über das Tropinon, Ber. **29**, 393 [1896].
— Über ψ-Tropin, Ber. **29**, 936 [1896].
— Zur Kenntnis von Tropinon und Nortropinon, Ber. **29**, 1575 [1896].
— Über ψ-Tropigenin, Ber. **29**, 1636 [1896].
— Über ein Isomeres des Cocaïns, Ber. **29**, 2216 [1896].
— Einwirkung von Brom auf Tropinon, Ber. **29**, 2228 [1896].
— Über eine Bildung von ψ-Tropigenin, Ber. **29**, 2231 [1896].
— Über Hydroecgonidin, Ber. **30**, 702 [1897].
— Erschöpfende Methylierung von Hydrotropidin, Ber. **30**, 721 [1897].
— Über Dibenzaltropinon, Ber. **30**, 731 [1897].
— Über Arecolinjodmethylat, Ber. **30**, 729 [1897].
— Über die Konstitution des Tropins, Ber. **30**, 2679 [1897].
— Über die Konstitution der Spaltungsprodukte von Atropin und Cocaïn, Ber. **31**, 1534, 1819 [1898].
— Über Benzaltropinsäure, Ber. **31**, 1587 [1898].
— Über Tropinpinakon, Ber. **31**, 1672 [1898].
— Konstitution des Ecgonins, Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, 70. Vers., Düsseldorf **1898**, II, 108.
— Abbau des Ecgonins zum Suberon, Ber. **31**, 2498 [1898].
— Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester, Ber. **32**, 1272 [1899].
— Über einige Derivate des Ecgonins, Ber. **32**, 1635 [1899].
— Über die Reaktion des Dimethylpiperidins mit Halogenen, Ber. **33**, 365 [1900].
— Synthese der Hygrinsäure, Ber. **33**, 1160 [1900].
— Zur Kenntnis der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Basen, Ber. **33**, 1167 [1900].
— Synthese des Tropidins, Ber. **34**, 129 [1901].
— Synthese des Tropilidens, Lieb. Ann. **317**, 204 [1901].
— Synthese von monocyklischen Tropinbasen, Lieb. Ann. **317**, 267 [1901].
— Synthese des Tropans und Tropidins, Lieb. Ann. **317**, 307 [1901].
— Umwandlung von Tropidin in Tropin, Ber. **34**, 3163 [1901]; **35**, 1870 [1902].
— Oxydation des Conydrins, Ber. **34**, 3166 [1901].
— Über Lupinin, Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, 73. Vers. zu Hamburg **1901**, 2. Teil, II. Hälfte, 647.
— Über Betaïne, Ber. **35**, 584 [1902].
— Über einige Halogenderivate der Malonsäure, Ber. **35**, 1374 [1902].

R. Willstätter, Über Derivate der Diaminoessigsäure und Diaminomalonsäure, Ber. **35**, 1378 [1902].
— Über Betaïnchloraurat, Ber. **35**, 2700 [1902].
— Über monocyklische Alkamine der Tropingruppe und eine zweite Synthese des Tropidins, Lieb. Ann. **326**, 1 [1903].
— Synthese des Tropins, Lieb. Ann. **326**, 23 [1903].
— Über die Methodik zur Ermittelung der chemischen Konstitution der Alkaloide, Ber. d. deutsch. pharm. Ges. **13**, 50 [1903].
— Über Kristallhydroperoxyd, Ber. **36**, 1828 [1903].
— Über ein Verfahren zur Trennung von Gold und Platin, Ber. **36**, 1830 [1903].
— Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat, Ber. **36**, 1831 [1903].
— Über einen Versuch zur Theorie des Färbens, Ber. **37**, 3758 [1904].
— vgl. auch **A. Einhorn.**
— und **A. Bode**, Über Alkalisalze von Amidoketonen, Ber. **33**, 411 [1900].
— — Zur Kenntnis der Ecgoninsäure, Ber. **34**, 519 [1901].
— — Überführung von Tropinon in r-Cocaïn, Ber. **34**, 1457 [1901].
— — Synthese von r-Cocaïn, Lieb. Ann. **326**, 42 [1903].
— und **F. Ettlinger**, Über eine Bildung des Pyrrolidinringes, Ber. **35**, 620 [1902].
— — Synthese der Hygrinsäure und der α-Pyrrolidincarbonsäure, Lieb. Ann. **326**, 91 [1903].
— und **E. Fourneau**, Über Lupinin, Ber. **35**, 1910 [1902]; Arch. d. Pharm. **240**, 335 [1902].
— und **Ch. Hollander**, Synthese der Ecgoninsäure, Ber. **34**, 1818 [1901]; Lieb. Ann. **326**, 79 [1903].
— und **V. Hottenroth**, Über Bromnitromalonsäureester, Ber. **37**, 1775 [1904].
— und **F. Iglauer**, Über Oxymethylentropinon, Ber. **33**, 359 [1900].
— — Reduktion von Tropinon zu Tropin und Tropan, Ber. **33**, 1170 [1900].
— — Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine, Ber. **33**, 1636 [1900].
— und **W. Kahn**, Einwirkung organischer Säureester auf tertiäre Basen, Ber. **35**, 2757 [1902].
— — Über einige aromatische Betaïne, Ber. **37**, 401 [1904].
— — Über δ-Trimethylvalerobetaïn, Ber. **37**, 1853 [1904].
— — Verhalten aromatischer Betaïne gegen Natriumamalgam, Ber. **37**, 1858 [1904].
— und **L. Kalb**, Über chinoide Derivate der Benzidine, Ber. **37**, 3761 [1904].
— und **R. Lessing**, Über Benzolsulfamide primärer Basen, Ber. **33**, 557 [1900].

R. Willstätter und **R. Lessing**, Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{16}$ aus Chinit, Ber. **34**, 506 [1901].

— — Über N-Methylpyrrolidin-$\alpha_1 \alpha_2$-dicarbonsäure, Ber. **35**, 2065 [1902].

— und **K. Lüdecke**, Zur Kenntnis des Lecithins, Ber. **37**, 3753 [1904].

— und **W. Marx**, Über Lupinidin und Sparteïn, Ber. **37**, 2351 [1904].

— und **E. Mayer**, Über Chinondiimid, Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse der Kgl. Bayer. Akad. d. Wissensch. **34**, 59; Ber. **37**, 1494 [1904].

— und **W. Müller**, Über Tropylamine, Ber. **31**, 1202 [1898].

— — Über die Konstitution des Ecgonins, Ber. **31**, 2655 [1898].

— und **A. Pfannenstiel**, Über die Imine des Chinons, Ber. **37**, 4605 [1904].

— — Über o-Chinon, Ber. **37**, 4744 [1904].

— und **R. Pummerer**, Über Acetondioxalester (Desmotropie und Farbstoffnatur), Ber. **37**, 3733 [1904].

— — Zur Kenntnis des Pyrons, Ber. **37**, 3740 [1904].

— und **W. v. Sicherer**, Über Pyrrolidincarbonsäuren, Ber. **32**, 1290 [1899].

E. Winter, vgl. **J. Thiele.**

E. Wirth, vgl. **A. Baeyer.**

C. Wischin, vgl. **H. Moraht.**

H. Witter, vgl. **E. Bamberger** und **E. Buchner.**

S. Wleügel, vgl. **P. Friedlaender** und **A. Schillinger.**

V. Wölfl, vgl. **K. A. Hofmann.**

F. Wolff, vgl. **W. Koenigs.**

P. Wulz, vgl. **E. Bamberger.**

C. Wurster, Über Methylderivate des p-Phenylendiamins, Ber. **12**, 522 [1879].

— Über das Nitrodimethylanilin, Ber. **12**, 528 [1879].

— Über die durch Oxydation aus Di- und Tetramethyl-p-phenylendiamin entstehenden Farbstoffe, Ber. **12**, 2071 [1879].

— und **A. Beran**, Über p-Brommethylanilin, Ber. **12**, 1820 [1879].

— — Einwirkung von Salpetersäure auf Tribrombenzol, Ber. **12**, 1821 [1879].

— und **H. F. Morley**, Über Tetramethyl-m-phenylendiamin, Ber. **12**, 1814 [1879].

— und **C. Riedel**, Derivate des Dimethyl-m-toluidins, Ber. **12**, 1796 [1879].

— und **L. Roser**, Über ferro- und ferricyanwasserstoffsaure Salze einiger tertiärer Basen und deren Substitutionsprodukte, Ber. **12**, 1822 [1879].

— und **A. Scheibe**, Über Bromdimethylaniline, Ber. **12**, 1816 [1879].

C. Wurster und **E. Schobig**, Einwirkung oxydierender Agentien auf Tetramethyl-p-phenylendiamin, Ber. **12**, 1807 [1879].

— und **R. Sendtner**, Über Dimethyl-p-phenylendiamin, Ber. **12**, 1803 [1879].

W. Zedel, Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetylaceton, Ber. **21**, 2178 [1888].

— vgl. auch **L. Claisen.**

F. Zerban, vgl. **K. A. Hofmann.**

J. Ziegler, Verbindungen der Leukobase aus Cuminol und Dimethylanilin, Ber. **13**, 786 [1880].

— vgl. auch **O. Fischer.**

Cl. Zimmermann, Zur Scheidung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe, Lieb. Ann. **199**, 1 [1879]; **204**, 226 [1880].

— Über Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte des Uranylsulfids, Lieb. Ann. **204**, 204 [1880].

— Reaktion der Uranylsalze auf Curcumapapier, Lieb. Ann. **204**, 224 [1880].

— Über Alkaliuranate, Ber. **14**, 440 [1881].

— Zur Anwendung des Kaliumpermanganats in der Maßanalyse, Ber. **14**, 779 [1881].

— Dampfdichte des Uranbromids und -chlorids, Ber. **14**, 1934 [1881].

— Untersuchungen über Uran, Ber. **15**, 847 [1882]; Lieb. Ann. **213**, 285 [1882]; **216**, 1 [1883]; Ber. **17**, 2739 [1884]; Lieb. Ann. **232**, 273 [1886].

— Über die Atomgewichte des Nickels und Kobalts, Lieb. Ann. **232**, 324 [1886].

— vgl. auch **M. v. Pettenkofer.**

E. A. Zumbro, vgl. **E. Bamberger.**

INHALTSVERZEICHNIS[1].

[1]) Das Verzeichnis enthält die Titel der in diese Sammlung aufgenommenen Abhandlungen in chronologischer Reihenfolge.

I.

ORGANISCHE ARSENVERBINDUNGEN.

2. Über das Methylchlorür.

(Heidelberg; Lieb. Ann. 103, 181 [1857].)

Die Untersuchung gleich zusammengesetzter Körper bietet große Schwierigkeiten dar, wenn nicht Verschiedenheiten in dem physikalischen Verhalten einen Anhaltspunkt zu ihrer Unterscheidung gewähren können. Bei festen und flüssigen Verbindungen als Gemengen gibt z. B. ein Unterschied in der Kristallform und im Siedepunkte in der Regel Aufschluß hierüber, aber bei Gasen fehlte es bis vor kurzem fast an jedem Mittel, eine solche Frage zu beantworten. So hat man lange gestritten und entbehrt selbst noch heute jeden positiven Beweises, ob das bei der Zersetzung des Cyanmethyls durch Kalium entstehende Gas wirklich freies Methyl ist, oder Äthylwasserstoff, und selbst von einer so gewöhnlichen Substanz wie Grubengas konnte erst Bunsen mittels der absorptiometrischen Methode nachweisen, daß das aus essigsaurem Kali durch Erhitzen dargestellte mit dem in der Natur vorkommenden identisch ist. Auch über die auf verschiedene Weise entstehenden Gase von der Zusammensetzung C_2H_3Cl ist man bisher nicht einig gewesen, ob sie eine verschiedene Konstitution besäßen oder nicht, und es lagen zur Entscheidung nur einige rohe Angaben über Löslichkeit derselben in Wasser und Alkohol vor. Es wurde daher versucht, durch die genaue Bestimmung der Absorptionskoeffizienten diese Sache zu erledigen, da sie auch vom theoretischen Standpunkte einiges Interesse zu haben scheint. Man hatte dies schon früher durch Behandlung mit Chlor zu bewerkstelligen gesucht, aber wie überhaupt ein solches Verfahren höchstens die Verschiedenheit, nie aber die Identität zweier Substanzen beweisen kann, so hatte man auch in diesem Falle aus allen Gasen dasselbe Produkt, Chloroform, erhalten.

Es gibt bis jetzt drei verschiedene Wege, sich ein Gas von der Zusammensetzung C_2H_3Cl zu verschaffen. Außer der gewöhnlichen Methode aus Holzgeist, Kochsalz und Schwefelsäure hat es Bunsen noch durch Erhitzen von salzsaurer Kakodylsäure, und Kolbe und Varrentrapp durch Einwirkung gleicher Volumina Chlor und Grubengas im zerstreuten Lichte erhalten. Über die Konstitution des auf die erste Weise bereiteten Gases ist man nie zweifelhaft gewesen, und es kann auch der Natur seiner Entstehung nach nichts anderes sein, als

Methylchlorür. Das aus Kakodylsäure bereitete hat nach Bunsen dieselben physikalischen Eigenschaften, aber Gerhardt bezweifelte, gestützt auf die Analogie mit den entsprechenden Bromverbindungen, die Identität derselben und hielt das letztere für ein Sumpfgas, in dem im Radikal Methyl ein Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten wäre. Es müßte dann aber dieses Gas identisch mit dem Kolbeschen sein, das sich durch seine weit geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheidet.

Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten konnte nun am genauesten bei dem Gase aus salzsaurer Kakodylsäure ausgeführt werden; da dieses am leichtesten rein erhalten werden kann. Sie ergab für Wasser:

bei 7°	5,304
„ 14°	4,172
„ 20°	3,462
„ 25°	3,034.

Unter + 6° bildet das Gas mit dem Wasser ein festes, farbloses Hydrat, das im Verhalten einige Ähnlichkeit mit dem Chlorhydrate zeigt. Es scheidet sich wie dieses beim Einleiten des Gases in erkaltetes Wasser in amorphen Häutchen ab, kann aber auch durch langsames Abkühlen in großen schönen Kristallen erhalten werden, die rhombische Prismen zu sein scheinen. Das Produkt aus Holzgeist bildet ebenfalls dies Hydrat, und man kann sich aus diesem mit Leichtigkeit ein völlig reines Gas verschaffen, während es sonst immer noch mit mehr oder weniger Methyloxyd verunreinigt bleibt. Auf diese Weise dargestelltes Methylchlorür ergab denn auch, wie vorauszusehen, denselben Absorptionskoeffizienten.

Bei dem Substitutionsprodukte des Grubengases führte dagegen die absorptiometrische Untersuchung nicht zu ganz übereinstimmenden Resultaten, was wohl hauptsächlich an einem geringen Wasserstoffgehalte desselben lag. Der Absorptionskoeffizient schwankte nämlich bei 14° zwischen 0,07 und 0,09 und ist also im Mittel = 0,08. Indessen lassen diese Zahlen dennoch nicht den geringsten Zweifel über die Verschiedenheit dieses Gases von den beiden anderen übrig, da der Koeffizient desselben ungefähr 50 mal kleiner ist. Da es außerdem mit Wasser kein Hydrat bildet, so kann mit Sicherheit ausgesprochen werden, daß die aus Holzgeist und Kakodylsäure bereiteten Gase identisch, aber verschieden von dem Substitutionsprodukte des Grubengases sind.

Dieses Resultat gewinnt dadurch an Interesse, daß, wie schon oben bemerkt, die aus Holzgeist und Kakodylsäure dargestellten Brommethyle nicht identisch sind. Denn während das von Pierre durch Einwirkung von Bromphosphor auf Holzgeist erhaltene Methylbromür bei + 13° siedet, so verdichtet sich der von Bunsen durch Erhitzen von brom-

wasserstoffsaurer Kakodylsäure dargestellte Körper erst bei — 17°. Ein so verschiedenes Verhalten der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen wäre sehr merkwürdig und verdiente wohl eine genauere Untersuchung.

---

3. Über die organischen Arsenverbindungen.

(Vorläufige Mitteilung. Heidelberg; Lieb. Ann. **105**, 265 [1858].)

Über die Konstitution der organischen Arsenverbindungen herrschte selbst nach den ausführlichen Untersuchungen Bunsens über die Kakodylreihe noch lange ein Dunkel, das durch den Mangel aller Analogien und die unvollständige Kenntnis des Verhaltens der dem Arsen zunächst stehenden Elemente mehr als gerechtfertigt erscheinen muß. Das erste Licht, welches auf diese merkwürdige Körpergruppe fiel, ging von der Entdeckung der künstlichen Ammoniakbasen aus, und der Anstoß, den die Arbeiten von Wurtz und Hofmann gaben, förderte auch auf diesem Gebiete eine ungeahnte Menge entsprechender Verbindungen zutage. Der Auffindung metallhaltiger Ammoniake folgte in kurzer Zeit die der dem Salmiak und Ammoniumoxydhydrat entsprechenden Substanzen, und mit Erstaunen sah man so verschiedene Stoffe, wie Stickstoff und Arsen, in ihnen genau dieselbe Rolle spielen. So schnell nun aber auch dieser Schritt getan, so lange blieben die Ansichten der Chemiker trotz mannigfaltiger Arbeiten in dieser Richtung auf demselben Flecke stehen. Über die Natur des Kakodyls und seine Beziehungen zu den übrigen Arsenverbindungen war nach der Erkennung desselben als Arsendimethyl nichts geschehen, und die Betrachtung desselben als isoliertes Amid NH_2 mußte für die Theorie um so schwieriger erscheinen, je durchgreifender sich die Ansicht Platz gemacht, alle früher als Verbindungen dieses hypothetischen Radikals betrachteten Körper als substituierte Ammoniake aufzufassen. Ebenso ging es mit einer ziemlich großen Anzahl metallhaltiger Stoffe, die in der Zwischenzeit aufgefunden waren.

Diese Umstände bewogen mich, eine Arbeit über die arsenhaltigen Verbindungen zu unternehmen, deren Resultate ich im folgenden vorläufig mitteilen will. Zum Ausgangspunkte der Untersuchung wurde das Kakodyl gewählt, da die ausgedehnten Arbeiten Bunsens eine kräftige Unterstützung zu versprechen schienen.

Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf organische Säuren hat schon so viel Licht über die Natur derselben verbreitet, daß ich damit begann, auch die Kakodylsäure mit diesem Körper zu behandeln, in der Erwartung, das Chlorid eines sauerstoffhaltigen Radikals oder das Anhydrid der Säure zu erhalten. Anstatt dessen bekam ich aber

bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln Dreifachchlorkakodyl, nach der Gleichung:



$$2\,PCl_5 + AsMe_2O_4H = AsMe_2Cl_3 + 2\,PCl_3O_2 + HCl.$$

Dieser schön kristallisierende Körper, den man auch direkt durch Einwirkung von Chlor auf Chlorkakodyl erhält, ist eine der unbeständigsten Verbindungen in der Chemie. Bei mittlerer Sommertemperatur zersetzt er sich häufig sogar in zugeschmolzenen Röhren von einem Tage zum anderen, und bei 40 bis 50° momentan in Chlormethyl und Arsenmonomethylbichlorid: $AsMe_2Cl_3 = AsMeCl_2 + MeCl$, eine höchst interessante Reaktion, auf die ich weiter unten ausführlicher zurückkommen werde.

Nach der Entstehung des Dreifachchlorkakodyls aus Kakodylsäure muß man dieser die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}AsMe_2\\ H\end{matrix}\right\}O_4$ geben, weil erfahrungsmäßig der Chlorphosphor bei der Einwirkung auf Säuren nie den Sauerstoff im Radikal, sondern nur den typischen zu ersetzen imstande ist. Und in der Tat sprechen auch andere Gründe für diese Betrachtungsweise, die die Kakodylsäure neben die Metaphosphorsäure stellen würde. Es erhält nämlich hierdurch eine sonderbare Verbindung, die von Bunsen basisches Kakodylsuperchlorid genannt und eine Addition von Chlorwasserstoffsäure zu Kakodylsäure ist, ihre Stelle im Systeme, während sie sonst ohne Analogie wäre.

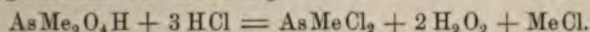
Sie gehört dann einem intermediären Typus von Wasser und Chlorwasserstoffsäure zu und bildet den Übergang von der Kakodylsäure zum Dreifachchlorkakodyl, ebenso wie das Monochlorhydrin in der Mitte zwischen Glycerin und Trichlorhydrin steht. In der Tat entsteht das basische Kakodylsuperchlorid, wie ich gefunden habe, auch aus dem Dreifachchlorkakodyl durch Behandlung mit Alkohol oder Wasser, und erzeugt dann von neuem, bei Entziehung der Chlorwasserstoffsäure, die Kakodylsäure. Dies Verhalten läßt wohl keinen Zweifel darüber, daß das Kakodyl in diesen Verbindungen ein dreibasisches Radikal ist und in ihnen dieselbe Rolle spielt, wie das Propylenyl in den Glycerinverbindungen.

Typus	Kakodylsäure	Metaphosphorsäure
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}AsMe_2{}'''\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Typus	Basisches Kakodylsuperchlorid	Monochlorhydrin
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ HCl\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}AsMe_2{}'''\\ H_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}C_6H_5{}'''\\ H_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\end{matrix}\right.$

Typus	Dreifachchlorkakodyl	Trichlorhydrin	Phosphoroxychlorid
$\left\{\begin{matrix} HCl \\ HCl \\ HCl \end{matrix}\right.$	$AsMe_2{}'''Cl_3$	$C_6H_5{}'''Cl_3$	$P\Theta'''Cl_3$.

Zur weiteren Bestätigung dieser Ansicht versuchte ich auch die dem Dichlorhydrin und Epichlorhydrin entsprechenden Verbindungen darzustellen, bin aber zu keinem Resultate gelangt. Indessen spricht auch gerade die schwierige Bildung eines Oxychlorids für die gegebene Betrachtungsweise, da sie nach Analogie leicht stattfinden müßte, wenn in der Kakodylsäure ein sauerstoffhaltiges Radikal befindlich wäre. Als ich zu dem eben erwähnten Zwecke einen Strom von Chlorwasserstoffsäure längere Zeit auf Kakodylsäure einwirken ließ, so schieden sich aus der flüssig gewordenen Substanz Öltropfen aus, die sich bei der Analyse als Arsenmonomethylchlorid erwiesen. Die Reaktion verlief vollkommen glatt nach der Gleichung:

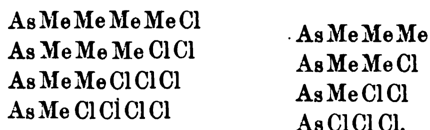


$$AsMe_2O_4H + 3\,HCl = AsMeCl_2 + 2\,H_2O_2 + MeCl.$$

Die Leichtigkeit, mit der Chlormethyl bei dieser Zersetzung austritt, verhinderte offenbar die Bildung intermediärer Produkte, oder bewirkte wenigstens ihr Zerfallen unter dem Einflusse eines Überschusses von Salzsäure.

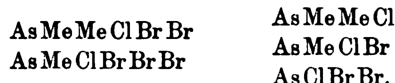
Das Arsenmonomethylbichlorid bildet den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, die alle auf 1 Atom Arsen 1 Atom Methyl enthalten, und es verhält sich bei seinen Reaktionen wie das Chlorid des zweibasischen Radikals AsMe. Durch Vertretung des Chlors durch Sauerstoff oder Schwefel entsteht das Arsenmonomethyl-oxyd und -sulfid, schön kristallisierende Substanzen, die viel Ähnlichkeit in ihren physikalischen Eigenschaften besitzen und nicht im geringsten den einfachen Verbindungen dieser Elemente mit dem Kakodyl gleichen. Durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht aus dem Oxyde die zweibasische Arsenmonomethylsäure, von der ein Baryt- und Silbersalz die Zusammensetzung $AsMeO_6Ba_2$ und $AsMeO_6Ag_2$ zeigten, und die in dieser Gruppe der Kakodylsäure entspricht. Alle Verbindungen dieser merkwürdigen Reihe, welche ich untersucht habe, besitzen ausgezeichnete und sehr von den Kakodylverbindungen abweichende Eigenschaften, die sich viel mehr denen des Arsentrimethyls und Phosphortrimethyls anzuschließen scheinen. Bei der Einwirkung des Chlors auf das Arsenmonomethylchlorid addiert sich einfach ein Molekül dieses Elementes hinzu, ebenso wie aus dem Einfachchlorkakodyl Dreifachchlorkakodyl entsteht und es bildet sich die Verbindung $AsMeCl_4$, Arsenmonomethyltetrachlorid. Noch unbeständiger als Dreifachchlorkakodyl, zerfallen die Kristalle dieser Substanz schon in der Nähe des Gefrierpunktes in Chlormethyl und Chlorarsen. Dies Zerfallen, das ganz der oben beschriebenen Zersetzung des Dreifachchlorkakodyls entspricht, bildet das letzte Glied einer Reihe von Reaktionen, die sich vom Arsentetramethyliumchlorid bis zum Chlorarsen herab verfolgen läßt.

Wie nämlich das Teträthylammoniumjodür in Triäthylamin und Jodäthyl zerfällt, so ist es auch höchst wahrscheinlich, daß das Arsentetramethyliumchlorid sich entsprechend in Arsentrimethyl und Chlormethyl zerlegt. Leider haben zwar die Untersuchungen über die organischen Arsenverbindungen diesen Punkt unberücksichtigt gelassen, indessen rechtfertigt sich wohl diese Annahme vollkommen durch die wunderbar große Ähnlichkeit, die alle diese Verbindungen zeigen, mögen sie nun Stickstoff, Phosphor oder Arsen enthalten. Das Arsentrimethyl [1]) verbindet sich direkt mit Chlor; über das Verhalten des Chlorids in der Hitze ist aber nur angegeben, daß es sich zersetzt, und man kann nur der Analogie nach vermuten, daß dabei Chlorkakodyl und Chlormethyl entsteht. Diese bis hier noch teilweise hypothetische Reihenfolge von Reaktionen ist nun vom Chlorkakodyl bis zum Chlorarsen tatsächlich nachgewiesen worden. Ich habe oben gezeigt, wie sich Chlorkakodyl mit zwei Atomen Chlor zu Dreifachchlorkakodyl verbindet, das beim Erhitzen in Chlormethyl und Arsenmonomethylchlorid zerfällt, und die Entstehung des Arsenmonomethyltetrachlorids aus letzterem nachgewiesen, welches durch Entweichen von Chlormethyl in das letzte Glied der Reihe, in Chlorarsen, übergeht.



As Me Me Me Me Cl	As Me Me Me
As Me Me Me Cl Cl	As Me Me Cl
As Me Me Cl Cl Cl	As Me Cl Cl
As Me Cl Cl Cl Cl	As Cl Cl Cl.

Durch Einwirkung von Brom auf eins der Chloride der rechten Kolumne kann man offenbar die Reihe mannigfach modifizieren und ein Chlor nach dem anderen durch Brom vertreten lassen. Ich erhielt z. B. durch Einwirkung von Brom auf Chlorkakodyl eine Verbindung $AsMe_2ClBr_2$, die sich unter Entwickelung von Bromäthyl in Arsenmonomethylchlorobromid AsMeClBr verwandelte, das durch weitere Aufnahme von Brom $AsMeClBr_3$ gab, welches sich endlich mit Leichtigkeit in Brommethyl und $AsClBr_2$ umsetzte.



As Me Me Cl Br Br	As Me Me Cl
As Me Cl Br Br Br	As Me Cl Br
	As Cl Br Br.

Auch bei den dem Arsen nahestehenden Elementen, dem Antimon, Wismut und Phosphor, findet man viele Glieder unserer Reihe vertreten, und sie würde wahrscheinlich auch bei ihnen durch eine ausgedehntere Untersuchung in gleicher Vollständigkeit zutage gefördert werden. Von den Verbindungen des Antimons ist das Antimontetramethyliumchlorid,

---

[1]) Ich nehme im folgenden, der Kürze halber, nicht darauf Rücksicht, ob eine Verbindung mit Methyl, Äthyl oder Amyl mit Chlor, Brom oder Jod dargestellt ist, da dies für unseren Zweck gleichgültig ist.

das Antimontrimethyl nebst seinem Chlorid und das Chlorantimon bekannt.

Merck hat die hier angenommene Konstitution des Antimontrimethylchlorids in Zweifel zu ziehen gesucht und zu diesem Zwecke das Jodid der entsprechenden Äthylverbindung einer näheren Untersuchung unterworfen. Er betrachtet dasselbe als jodwasserstoffsaures Jodstibäthyl, $SbAe_3J, HJ$, eine Verbindung, die ebenso wie ihr einer Bestandteil, das Jodstibäthyl, nicht nur ohne alle Analogie ist, sondern auch im Widerspruch mit allgemein herrschenden Ansichten steht. Die Untersuchung der entsprechenden Verbindungen des Phosphors von Cahours und Hofmann, und die Bestätigung der alten Formel scheint mir die weitere Besprechung dieser Frage überflüssig zu machen. Beim Wismut ist außer dem Chlorwismut das Wismuttriäthyl, das Chlorid desselben und das Bisäthylbichlorid dargestellt, welches dem Arsenmonomethylchlorid entspricht. Vom Phosphor kennen wir außer dem Chlorphosphor genauer das Phosphortetramethyliumchlorid, das Phosphortrimethyl nebst der Chlorverbindung desselben, und die Existenz einer dem Kakodyl entsprechenden Verbindung ist von Paul Thénard und letzthin von Cahours und Hofmann beobachtet worden.

Wenn man hiernach auch bei den eben besprochenen Elementen erwarten kann, daß sie Reihen von ähnlicher Vollständigkeit liefern werden, wie das Arsen, so ist dies doch beim Stickstoff, der sonst in vielen Beziehungen zu unserer Gruppe steht, weniger wahrscheinlich. Die große Verwandtschaft zum Chlor, die eine der charakteristischsten Eigenschaften jener Stoffe ist, findet sich beim Stickstoff nur noch in sehr geringem Grade, und es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit sich der Chlorstickstoff in seine Elemente zerlegt. Nichtsdestoweniger existiert doch auch hier ein vermittelndes Glied zwischen dem Triäthylamin und dem Chlorstickstoff, das von Wurtz dargestellte Bichloräthylamin. Durch Einwirkung von Chlor auf diese Substanz, die durch Chlor aus einer wässerigen Lösung von Äthylamin in ölartigen Tropfen ausgeschieden wird, erhielt derselbe Kristalle, die nicht näher untersucht wurden, aber wahrscheinlich die Zusammensetzung $NAeCl_4$ haben. Mir war es bis jetzt leider unmöglich, letzteren Stoff in hinreichender Menge für eine nähere Untersuchung zu erhalten; er müßte offenbar beim Erhitzen in Chlormethyl und Chlorstickstoff zerfallen.

In der folgenden Übersicht ist die Reihe für alle Elemente der Stickstoffgruppe durchgeführt und die bereits bekannten Verbindungen sind mit * bezeichnet.

*As Me Me Me Me Cl	*As Me Me Me
*As Me Me Me Cl Cl	*As Me Me Cl
*As Me Me Cl Cl Cl	*As Me Cl Cl
*As Me Cl Cl Cl Cl	*As Cl Cl Cl.

*Sb Me Me Me Me Cl	*Sb Me Me Me
*Sb Me Me Me Cl Cl	*Sb Me Me Cl
Sb Me Me Cl Cl Cl	Sb Me Cl Cl
Sb Me Cl Cl Cl Cl	*Sb Cl Cl Cl.
Bi Me Me Me Me Cl	*Bi Me Me Me
*Bi Me Me Me Cl Cl	Bi Me Me Cl
Bi Me Me Cl Cl Cl	*Bi Me Cl Cl
Bi Me Cl Cl Cl Cl	*Bi Cl Cl Cl.
*P Me Me Me Me Cl	*P Me Me Me
*P Me Me Me Cl Cl	P Me Me Cl
P Me Me Cl Cl Cl	P Me Cl Cl
P Me Cl Cl Cl Cl	*P Cl Cl Cl.
*N Me Me Me Me Cl	*N Me Me Me
N Me Me Me Cl Cl	N Me Me Cl
N Me Me Cl Cl Cl	*N Me Cl Cl
N Me Cl Cl Cl Cl	*N Cl Cl Cl.

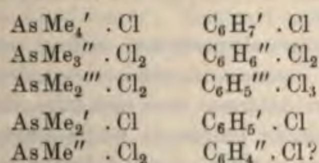
Die Übersicht, die wir soeben gegeben, umfaßt eine große Anzahl von Verbindungen, deren eine Hälfte dieselbe Anzahl von Atomen wie der Salmiak besitzt, während die andere in gleicher Beziehung zum Ammoniak steht. Aber es ist nicht nur diese äußerliche, numerische Übereinstimmung, die die einzelnen Glieder verbindet, auch in physikalischer und chemischer Beziehung findet eine innige Verwandtschaft zwischen denselben statt. Alle Verbindungen des Salmiaktypus sind feste Körper und können nur in diesem Aggregatzustande bestehen, während die vom Typus Ammoniak sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen. Dieselbe Reaktion führt jedes einzelne Glied der einen Reihe in das entsprechende der anderen über und erlaubt uns, vom Arsentetramethyliumchlorid bis zum Chlorarsen die Umwandlung Stufe für Stufe zu verfolgen. Und wie uns so das Chlor in den Stand gesetzt hat, die Reihe hinabzusteigen, so können wir mit Hilfe eines Körpers von demselben Typus, aber entgegengesetzten Verwandtschaften, dieselben Verbindungen in umgekehrter Reihenfolge wieder hinauf verfolgen. Läßt man nämlich Zinkmethyl oder -äthyl nach einer von Cahours und Hofmann beim Phosphor zuerst angewendeten Methode auf ein Chlorid der Ammoniakreihe einwirken, so erhält man, je nach der Kombination derselben, Arsentrimethyl oder ein beliebig äthyliertes Produkt, und man kann so innerhalb des Radikales Veränderungen eintreten lassen, die den durch Brom außerhalb desselben hervorgebrachten Modifikationen entsprechen. Die Reaktion verläuft übrigens gerade ebenso, wie die genannten Chemiker beim Phosphor beobachtet haben: es bildet sich unter heftiger Erhitzung eine fest werdende Verbindung von Chlorzink mit Arsentrimethyl, die, mit Kalilauge behandelt, letztere Substanz in Freiheit setzt.

Es waren offenbar ähnliche genetische Reihen, deren Idee Dumas

vorschwebte, als er die organischen Verbindungen in mechanische Typen zusammenfaßte, und es ist nur der zu weiten und unbestimmten Ausdehnung dieser Idee zuzuschreiben, wenn seine geistvolle Anschauung bisher nicht fruchtbarer gewesen ist. Man hat in dieser Weise auch die Stoffe, mit deren Betrachtung wir uns beschäftigt haben, zusammengestellt und gerade darin Analogien zu finden geglaubt, wo diese durch den Eintritt von Elementen anderer Natur unterbrochen werden. Ich erinnere an die Reihen, welche Frankland bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Zinkäthyl gegeben, in denen er die Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff und den Alkoholradikalen parallelisiert, während letztere dem Wasserstoff und nicht dem Sauerstoff analog sind. Die Übersichtlichkeit, die hierdurch erlangt wird, ist rein äußerlich, sie verschwindet sogleich, wenn man die richtige Atomgröße des Sauerstoffes annimmt und die Formeln, die eine unpaare Anzahl von Atomen desselben enthalten, verdoppelt.

Man kennt übrigens in der organischen Chemie auch andere Reihen, deren Glieder durch dieselbe Reaktion wie die der Arsenreihe miteinander verknüpft und in gleicher Vollständigkeit bekannt sind. Das ölbildende Gas fixiert z. B. auch zwei Atome Chlor und läßt dann Chlorwasserstoffsäure austreten, und dieser Vorgang wiederholt sich auch hier wie beim Arsen so lange, bis aller Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Der einzige Unterschied besteht darin, daß weingeistiges Kali den Austritt von Chlorwasserstoffsäure veranlaßt, während das Chlormethyl aus den Arsenverbindungen durch Wärme ausgetrieben wird.

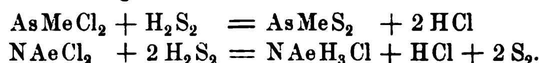
Dem näheren Studium der dem ölbildenden Gase entsprechenden Reihen verdanken wir die größten Fortschritte der neueren Chemie. Durch Einwirkung der Chloride dieser Verbindungen auf Körper von anderem Typus und kontrastierenden Eigenschaften ist man imstande gewesen, den mit dem Chlor verbundenen Rest in andere Gruppen einzuführen. Und man hat so Reihen von Verbindungen erhalten, deren Radikale noch dieselbe Basizität zeigen, die sie in den Chloriden besessen. Ich erinnere z. B. an das Propylen, das Allyl und das Radikal des Glycerins, Kohlenwasserstoffe, deren Chloride in derselben Beziehung zueinander stehen, wie das Arsen-mono- und -trimethylchlorid zu dem Ein- und Dreifachchlorkakodyl.



$AsMe_4{}' \,.\, Cl$	$C_6H_7{}' \,.\, Cl$
$AsMe_3{}'' \,.\, Cl_2$	$C_6H_6{}'' \,.\, Cl_2$
$AsMe_2{}''' \,.\, Cl_2$	$C_6H_5{}''' \,.\, Cl_3$
$AsMe_2{}' \,.\, Cl$	$C_6H_5{}' \,.\, Cl$
$AsMe'' \,.\, Cl_2$	$C_6H_4{}'' \,.\, Cl$?

Und so sehen wir die organischen Verbindungen des Arsens sich ebenso einfach und natürlich aneinanderreihen, wie die Abkömmlinge der Alkoholradikale. Je nach der Anzahl der im Typus vorhandenen Chloratome zeigt der mit dem Chlor verbundene Rest eine paare oder

unpaare Basizität. Das Arsentrimethylchlorid gibt entsprechende Verbindungen mit zwei Atomen Sauerstoff und Schwefel, der Rest des Chlorkakodyls verhält sich einbasisch, der des Dreifachchlorkakodyls dreibasisch — z. B. in der Kakodylsäure —, und wir haben hier zwei ebenso nebeneinander herlaufende Reihen, wie beim Allyl und Glycerin. Das Arsenmonomethylchlorid ist wieder zweibasisch, und das Arsen verhält sich, soweit es bekannt ist, wie ein dreibasisches Element. Bei dem Wismut, Antimon und Phosphor ist alle Wahrscheinlichkeit für ein durchgängig gleiches Verhalten vorhanden, aber beim Stickstoff muß es weniger gewiß erscheinen. Bei Versuchen, die ich hierüber angestellt habe, zeigte denn auch das Bichloräthylamin ein dem Arsenmonomethylchlorid gerade entgegengesetztes Verhalten. Wir haben oben gesehen, daß bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenmonomethylchlorid Arsenmonomethylsulfid und Chlorwasserstoffsäure entstehen; durch dasselbe Reagens entsteht aber aus dem Bichloräthylamin salzsaures Äthylamin, und Schwefel wird abgeschieden.



$$AsMeCl_2 + H_2S_2 = AsMeS_2 + 2\,HCl$$
$$NAeCl_2 + 2\,H_2S_2 = NAeH_3Cl + HCl + 2\,S_2.$$

Die Reaktion geht in diesem Falle im umgekehrten Sinne, offenbar durch die große Neigung des Stickstoffs, eine Ammoniakverbindung zu erzeugen, veranlaßt. Es wäre interessant, diese Versuche unter Umständen anzustellen, wo eine solche Wiedererzeugung des Äthylamins unmöglich gemacht wäre, obgleich das sonstige Verhalten des Stickstoffs gerade nicht eine große Beständigkeit der so zu erhaltenden Verbindungen zu versprechen scheint. Es ist nämlich offenbar gerade diese Neigung des Stickstoffs, sich mit dem Wasserstoff und überhaupt mit positiven Radikalen zu verbinden, der Grund gewesen, weshalb die Chemiker so lange die durchgreifende Analogie der Reaktion zwischen diesem Elemente und den übrigen Gliedern der Gruppe übersehen haben.

---

4. De arsenici cum methylo conjunctionibus.

(Dissertatio inauguralis, Berolini, die IV. m. maji a. MDCCCLVIII.)

Arsenicum ex majore elementorum ordine est, qui ex nitrogenio nomen capit, et cujus membra imprimis cum tribus atomis hydrogenii vel chlori conjunguntur. Attamen haec elementa minime inter se similia sunt, neque etiam cetera iis propinqua multo magis, et physica et chimica natura, inter se consentiunt, id quod docent ea, quae de stibio, bismutho, phosphoro experti sumus. Ita ammoniacum valida est basis, at arsenietum hydrogenii nulla fere affinitate paeditum est, nec paene est corpus, quod facilius dilabatur nitrogenii chloreto, quum arsenicum chloratum admodum sit constans. Idem reperimus in ceterorum metallorum,

quae cum nitrogenio comparavimus, conjunctionibus, exceptis illis, quae sunt cum alcoholi radicibus in more ammoniaci et ammonii. In his enim substantiis proprietates variorum elementorum prorsus absconditae esse videntur, adeo ut reactionum studio naturam partium discernere nequeamus. Itaque mirari non possumus, historiam organicarum metallorum conjunctionum arcte cohaerere cum iis, quae de nitrogenio experti sumus, et ea, quae de hoc docentur, magnam vim habuisse in inquirenda metallorum, quae diximus, natura. Sed ipsa magna unius partis corporum similitudo cum nitrogenii conjunctionibus fecit, ut cetera negligerentur, et viri docti satis haberent, si conjunctionum metallicarum naturam aeque cognoscerent, atque nitrogenii cognoverant, neque rationem haberent earum varietatum, quae ex elementorum proprietatibus proficiscebantur. Nunc vero experimenta, quae hic proponemus, eum finem habent, ut inopia, quam indicavimus, tollatur. Quamobrem tractabimus imprimis de illis arsenici combinationibus, quibus in nitrogenio similes nullae fere inveniuntur.

Ac primus quidem anno 1760 Cadetius, chimicus Parisiensis, substantiam arsenicalem organicam observavit, quum, destillans acidum arsenicosum cum kali acetico, oleum fumans sponteque inflammabile pararet. Cujus corporis naturam neque ille ipse, neque aequales obscuro illo tempore perspexerunt, itaque apellarunt ex illius viri docti nomine hanc substantiam: „liquorem arsenicalem fumantem Cadetii".

Deinde Thenardus nonnulla fecit experimenta anno 1804 de fluido illo Cadetiano, ex quibus tamen parum accuratis nihil aliud concludere posse sibi videbatur, nisi „liquorum illum compositum esse ex oleo, aceto arsenico, conjunctis more metallico". Similiter Berzelius substantiam, de qua agimus, acidum et arsenicosum et aceticum anhydricum continere arbitratus est. Postero tempore chimici Thenardii experimenta non repetierunt, moto maxime, ut videtur, periculorum et incommodorum timore. Tum Bunsenius, Vir Celeberrimus, qui ab anno 1837 usque ad 1843 summa cum audacia atque assiduitate rem denuo examinavit, e Cadetii liquore magnam corporum seriem deduxit, quae omnia AsC_4H_6 continebant. Immo vero non solum liquorem crudum illius radicis oxydum esse ostendit, sed etiam radicem ipsam separavit et nomine cacodyli adornavit. Qua re imprimis Bunsenius theoriam, quae apud nostrates dicitur „Radikaltheorie", illustrari existimavit, neque negari potest, combinationes cacodyli illas secundum hanc theoriam ex maxima saltem parte facile et commode dispositas esse. Ii autem, qui theoriae illi repugnabant, Dumas, Laurent, Gerhardt, alias formulas proposuerunt, quae parum perspicuae et parum experimentis stabilitae erant, quam quas hic copiosius tractemus.

Haud multo post Paulus Thenardus in similem rem incubuit, qui anno 1847 de corporibus organicis phosphoricis tractavit. Hic enim vir attulit seriem conjunctionum phosphori cum radicibus alcoholi, quae respondebat combinationibus phosphori cum hydrogenio. Quae quidem

corpora conjunctiones methyleni et aethyleni cum hydrogenii phosphoreto esse existimavit. Sed nondum illo tempore, quo bases ammoniacae incognitae erant, similitudinem combinationum illarum phosphori cum nitrogenio, sagaciter animo perceptam, demonstrare potuit, quum undique summis impedimentis prohiberetur. Quamobrem mirum non est, Thenardi experimenta, illo tempore non magni aestimata, demum, quum duobus annis post bases artificiales inventae essent, juste probata esse.

Haec, quae debemus Wurtzio et Hofmanno, et quae ad theoriam novam chimiae organicae adduxerunt, etiam ad detegenda corpora metallica viam fertiliorem aperuerunt, qua plurimi postea ibant. Sicuti enim Hofmannus reactione jodeti aethyli in ammoniacum bases effecit, Loewigius ejusque discipuli metallorum mixturas cum natrio similiter tractarunt. Inde evaserunt substantiae, quae respondebant ammoniaco et ammonio, et loco nitrogenii arsenicum, stibium, bismuthum continebant. Praeterea invenerunt [1]) per synthesin, cacodylum continere unam atomum arsenici et duas methyli, ejusdemque generis varia detexerunt corpora [2]). Sed quamquam patebat, qui esset locus conjunctionum ammoniaco et ammonio respondentium, cacodyli tamen rationes non erant perspicuae. Illo enim ipso tempore Wurtzii et Hofmanni opera amida, quae antea deduci solebant ex radice hypothetica amidi, haberi coepta sunt pro ammoniacis substitutis, atque ideo verisimile non videbatur, in combinationibus arsenici, nitrogenio tam similis, hanc radicem separari posse. Itaque cacodylum systemati exemptum est, et si quis, ut Gerhardtius in libro, cui titulus est „Traité et cet.“, combinationes ejus in typis proposuit, nihil aliud fecit, nisi ut veteres formulas ex theoria, quam nos „Radikaltheorie“ dicimus, in novam linguam verteret, ita ut perspicuitas et ordo earum non augeretur.

Quo rei statu motus, equidem nonnulla experimenta feci de combinationibus cacodyli, quas non solum theoriae nostrae adaptari posse, sed etiam hanc ipsam et perspicuitate et simplicitate affinitatum maxime illustraturas esse, iis, quae nunc sequentur, ostendam.

§ 1. De reactione pentachloreti phosphori in acidum cacodylicum.

Acidum cacodylicum, quod est compositum ex $AsC_4H_7O_4$, a Gerhardtio in libro, quem edidit novissimum sub titulo „Traité etc.“, acido acetico respondere dictum est. Quamobrem ejus proposuit formulam $\left.\begin{matrix}AsC_4H_6O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Quod, utrum recte necne fecisset, ut exquirerem acidum miscui cum pentachloreto phosphori, quippe quum hoc modo aut oxychloretum aut anhydridum nasceretur, si acidum cacodylicum re vera acido acetico responderet. Haec duo corpora vehementissime se invicem aggressa sunt, multo acido muriatico evadente, et fluido remanente, quod destillatum praebebat oxychloretum phosphori, arsenicum

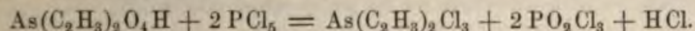
[1]) Cahours et Riche, Compt. rend. 39, 541. — [2]) Landolt, Lieb. Ann. 89, 301.

chloratum, substantiam organicam, quae chlorum et arsenicum continebat. Quod arsenici chloretum docuit, acidum cacodylicum penitus destructum esse, id quod evitari non poterat externa refrigeratione. Quamobrem ad pentachloretum phosphori aethere sicco obtectum addidi acidi cacodylici parvas partes, donec illud prorsus evanuit. Interea acidi muriatici mediocris evasit copia, quae, vase in frigidam aquam immerso, diminuebatur, simulque crystallorum parvorum nata est permagna vis. Haec crystalla lavata dissolutaque sunt aethere sicco. Evaporando aethere, cui ne accedat humidi quidquam, diligenter est cavendum, prismata satis longa substantiae enascuntur. Quorum crystallorum analysis difficillima est, quia sponte brevi tempore destruuntur. Itaque opus erat, ut in uno quoque experimento substantia denuo fieret, quamquam celerrime operando non semper iidem elaborati sunt numeri. Chlori quantitatem determinavi eo, quod substantiam aqua solutam argento nitrico praecipitavi. Combustio facta est chromate plumbico, adhibita longa tuba, quum subito magna aëris organici vis nasceretur. Propterea ad augendam superficiem chromati plumbico interjectum est cuprum oxydatum.

I. 0,6547 g substantiae dederunt 1,2539 g argenti chlorati.
II. 0,7169 g subst. ded. 1,3736 g argenti chlorati.
III. 0,4157 g subst. ded. 0,8213 g argenti chlorati.
IV. 0,8877 g subst. ded. 1,7753 g argenti chlorati.
V. 0,6847 g subst. ded. 0,2544 g acidi carbonici et 0,1597 g aquae.
VI. 0,6098 g subst. ded. 0,2167 g acidi carbonici et 0,1416 g aquae.
VII. 0,7325 g subst. ded. 0,2667 g acidi carbonici et 0,1728 g aquae.
VIII. 0,9811 g subst. ded. 0,3588 g acidi carbonici et 0,2255 g aquae.
IX. 0,6978 g subst. ded. 0,2700 g acidi carbonici et 0,1928 g aquae.
X. 0,4236 g subst. ded. 0,1694 g acidi carbonici et 0,1225 g aquae.
XI. 0,7606 g subst. ded. 0,3197 g acidi carbonici et 0,2085 g aquae.

	Theoria	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
4 C	;11,35	—	—	—	—	9,46	9,70	9,92	9,98	10,55	10,91	11,46
6 H	2,84	—	—	—	—	2,59	2,58	2,62	2,55	3,07	3,21	3,05
3 Cl	50,35	47,35	47,37	48,87	49,45	—	—	—	—	—	—	—
As	35,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Secundum hos numeros substantia esse trichloretum cacodyli et hunc in modum nata esse videtur:


$$As(C_2H_3)_2O_4H + 2\,PCl_5 = As(C_2H_3)_2Cl_3 + 2\,PO_2Cl_3 + HCl.$$

Etiam oxychloretum phosphori acidum cacodylicum vehementer, sed in aethere quoque non eadem elegantia, qua pentachloretum, aggreditur. Hoc modo exorta est crystallorum non magna vis, quae analysi cognita est eadem substantia, quam supra descripsimus, id quod patet inde, quia inventae sunt 48,3 partes chlori in centum partibus.

§ 2. De reactione chlori in chloretum cacodyli.

Ut probarem, crystalla ex acido cacodylico exorta re vera esse trichloretum cacodyli, perscrutatus sum, qualis esset modus chlori reactionis in chloretum cacodylicum. Bunsenius quidem jam docuit, chlore-

tum cacodyli in chloro inflammari penitusque destrui, sed si miscetur cum alcoholo sulphuris, chloro in superficiem liquoris adducto, chloretum mutatur in parva crystalla, quae, alcoholo sulphuris lavata, pura fiunt. Quae crystalla, quamquam eadem sunt, quae ex acido cacodylico exorta vidimus, tamen iis difficilius sponte dilabuntur. Itaque analysis eorum numeros praebuit, qui mire conveniunt cum theoria, quia parva chlori jactura eadem accidit de causa, quae in analysi pentachloreti phosphori hujus substantiae vim imminuit.

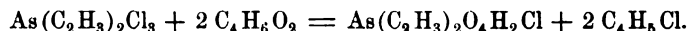
I. 0,5081 g subst. ded. 1,0127 g argenti chlorati.
II. 0,2211 „ subst. ded. 0,4439 „ argenti chlorati.
III. 0,4102 „ subst. ded. 0,1713 „ acidi carbonici et 0,1094 g aquae.

	Theoria	I	II	III
4 C	11,35	—	—	11,39
6 H	2,84	—	—	2,96
3 Cl	50,35	49,3	49,7	—
As	35,5	—	—	—

Ex his numeris et directa chlori additione ad chloretum cacodyli manifestum est, substantiam, de qua agimus, trichloretum cacodyli esse.

§ 3. Trichloretum cacodyli.

Trichloretum cacodyli dissolubile est sine ulla mutatione aethere sicco, ex quo refrigerato laminae ejus secernuntur, quae pelluciditatem etiam sub antlia pneumatica amittunt. In alcoholo vero sulphuris minus est dissolubile, et evaporatione diu continuata magnarum apparet in forma laminarum. Alcoholo sicco mutatur in syrupum, qui post aliquod tempus crystalla gignit. Quorum crystallorum compositio aequa est atque superchloreti basici cacodyli, a Bunsenio detecti:



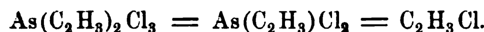
$$As(C_2H_3)_2Cl_3 + 2\,C_4H_6O_2 = As(C_2H_3)_2O_4H_2Cl + 2\,C_4H_5Cl.$$

Aëri humido expositum, trichloretum, mutatur in superchloretum cacodyli basicum, et magnam acidi muriatici vim exhalat. Atque ita solutio aetherica longas acus ejusdem substantiae deponit, quae majore aquae multitudine solvuntur. Materiem, de qua agimus, re vera esse superchloretum basicum cacodyli, ex iis patet, quae sequuntur.

I. Acus ex solutione aetherica trichloreti addito alcoholo ortae.
0,1470 g subst. ded. 0,1230 g argenti chlorati.
II. Eaedem.
0,3818 g subst. ded. 0,3178 g argenti chlorati.
III. Trichloretum alcoholo solutum et evaporatum.
0,3094 g subst. ded. 0,2497 g argenti chlorati.
IV. Magna crystalla, quae in solutione corporis aquosa, quod I. significavimus, formata sunt.
0,1290 g subst. ded. 0,1096 g argenti chlorati.
V. Trichloretum ex chloreto cacodyli effectum, alcoholo solutum, evaporatum.
0,2155 g subst. ded. 0,1830 g argenti chlorati.
VI. Idem.
0,4045 g subst. ded. 0,2010 g acidi carb. et 0,1709 g aquae.

	Theoria	I	II	III	IV	V	VI
4 C	13,75	—	—	—	—	—	13,55
8 H	4,58	—	—	—	—	—	4,69
1 Cl	20,34	20,7	20,6	20,0	21,0	20,9	—
1 As	—	—	—	—	—	—	—
4 O	—	—	—	—	—	—	—

Aqua trichloretum dissolvens incalescit, neque aliud quidquam continet, nisi acidum cacodylicum et muriaticum. Solutio ejus aetherica non aggreditur hydrargyrum oxydatum, nisi alcoholo accedente, quo modo oleum obtinetur, chlorum et hydrargyrum involvens. Hydrargyri oxydati copia aucta, materies durescit, praebens mixturam hydrargyri corrosivi et combinationis ejusdem cum acido cacodylico a Bunsenio repertae. Similiter argentum oxydatum invadit trichloretum. Substantia, de qua agimus, ex chloreto cacodyli nata, multo est constantior ea, quae ex acido cacodylico deducitur, sed inter 40° et 50° eodem modo dilabitur in aërem quemdam liquoremque. Qui aër, et flamma viridi, et combinatione ejus cum aqua frigida, quam alio jam loco[1]) descripsimus, chloretum methyli esse demonstratur, idque eo probatur, quod Bunsenius destillatione superchloreti basici cacodyli invenit. Liquorem, de quo sermo modo fuit, bichloretum arsenmonomethyli esse, infra monstrabimus, unde patebit, reactionem fuisse hanc:



$$As(C_2H_3)_2Cl_3 = As(C_2H_3)Cl_2 = C_2H_3Cl.$$

§ 4. De natura acidi cacodylici.

Trichloreti origo ex acido cacodylico naturam hujus magnopere illustrare poterit. Experientia enim nos docet, pentachloretum phosphori in acidis organicis chlorum substituere oxygenio tantum typico, sed non ei, quod est in radice. Quamobrem censendum est, in acido cacodylico non esse radicem oxygenatam, sed ipsum cacodylum, similiter ac PO_2 in acido metaphosphorico. Itaque acidi cacodylici formula hunc in modum scribenda, et habenda est pro duabus aquis, tribasico cacodylo vinctis. Quae opinio, qua trichloretum cum oxychloreto phosphori comparatur, origine superchloreti basici ex trichloreto cacodyli amplius firmatur. Si enim trichloretum typo 3HCl attribuitur, quo cacodylum sufficitur in locum trium atomorum hydrogenii, superchloretum basicum typo intermedio attribuendum videtur, qui inter acidum et trichloretum primum occupat gradum. Quam non solum non vanam esse fictionem, sed veram rationem corporum, eo probatur, quod unum ex altero deduci potest, et ab unoquoque serie quadam reactionum ad primum exitum redire possumus.

Hujusmodi conjunctiones intermedias radicum triatomarum jam novimus ex Berthelotii disquisitionibus de glycerino, ex quo hic Vir Expertissimus, una, duabus, tribus acidi muriatici moleculis additis, et

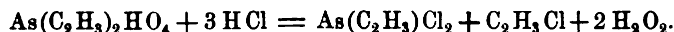
[1]) Lieb. Ann. 103, 181.

secretis totidem aquae moleculis, seriem deduxit corporum, quae gradus formarent inter glycerinum et trichlorhydrinum. Trichlorhydrinum respondet prorsus trichloreto cacodyli. attamen glycerinum ab acido cacodylico differt eo, quod non tres, sed tantum duas conjungit aquae moleculas. Immo eadem hic occurrit nobis ratio, quae est inter acidum metaphosphoricum, et acidum phosphoricum tribasicum, quod ipsum ad tres referendum est aquas. Acidum porro propionicum eundem locum obtinere in ordine radicis C_6H_5 tribasicae, quem acidum cacodylicum in cacodyli ordine habet tribasici, concludi potest inde, quod propionitrilum acidum gignit propionicum. Denique monochlorhydrinum similes continet partes superchloreto basico, quum in hoc efficiendo aqua non secernatur.

Typus			
$\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\end{array}\right\}\Theta_2\\\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{r}C_2H_5\\H_3\end{array}\right\}\Theta_3$ glycerinum.	—	$\left.\begin{array}{r}P\Theta\\H_3\end{array}\right\}\Theta_3$ acidum phosphor.
$\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{r}C_3H_5\\H\end{array}\right\}\Theta_2$ acidum propionic.	$\left.\begin{array}{r}As(CH_3)_2\\H\end{array}\right\}\Theta_2$ acidum cacodylic.	$\left.\begin{array}{r}P\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta_2$ acidum metaphosphoric.
$\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\\HCl\\\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{r}C_3H_5\\H_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta_2\\Cl\end{array}$ monochlorhydrinum.	$\left.\begin{array}{r}As(CH_3)_2\\H\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta_2\\Cl\end{array}$ superchloretum basicum cacodyli.	—
$\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\\HCl\\HCl\end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{r}C_3H_5\\H\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta\\Cl_2\end{array}$ dichlorhydrinum.	—	—
$\left\{\begin{array}{l}HCl\\HCl\\HCl\end{array}\right.$	$C_3H_5 . Cl_3$ trichlorhydrinum.	$As(CH_3)_2 . Cl_3$ trichloretum cacodyli.	$P\Theta . Cl_3$ oxychloretum phosphori.

Quum igitur in serie cacodylica membrum deesset dichlorhydrino respondens, magni momenti esse videbatur, hoc quoque eruere. Quem ad finem acidum muriaticum siccum diutius super acidum cacodylicum siccatum ductum est. Hac in re materiem liquefieri, calefieri, aqua liberari, jam Bunsenius docuit, sed simul chloretum methyli effunditur, donec oleum secernatur. Deinde, tota massa in acido muriatico aëriformi destillata, nihil relictum est, neque quidquam fuit in destillato, nisi aqua. acidum muriaticum, fluidum aqua gravius. Quod fluidum, calce ab acido muriatico liberatum, calcaria muriatica siccatum, postremo rectificatum est. Cujus analysis numeros attulit bichloreti arsenmono-

methyli, quod jam destillatione trichloreti cacodyli obtineri novimus. Unde patet, reactionem hunc in modum fieri:



$$As(C_2H_3)_2HO_4 + 3\,HCl = As(C_2H_3)Cl_2 + C_2H_3Cl + 2\,H_2O_2.$$

§ 5. Bichloretum arsenmonomethyli.

Bichloretum arsenmonomethyli fluidum est colore egens, grave. mobile, magna lucis refractione praeditum. Usque ad 133° calefactum, fervet, quod idem mirum in modum in chloreto arsenici fit, quod alias maxime differt ab illo. Neque enim fumat, aqua non destruitur, acido hydrothionico albo praecipitatur colore. Vapores ejus membranas mucosas vehementissime vexant, et oculos, nares, fauces tumefaciunt. Quum vero substantia a Bunsenio destillatione superchloreti basici detecta. quam ipse „kakodylsaures Kakodylchlorid" appellavit, eandem vim habeat in membranas, suspicatus sum, hoc quoque esse bichloretum arsenmonomethyli. Analysis corporis, quod „kakodylsaures Kakodylchlorid" dicitur, a Bunsenio instituta, numeros praebuit, qui mixturae cacodyli oxydati et bichloreti arsenmonomethyli respondent. Quamobrem destillavi superchloretum basicum cum acido phosphorico anhydrico, ut retinerem cacodylum oxydatum. Quo facto, liquidum, quod obtinui, examinatum non differre a bichloreto cognitum est. Ceterum hoc processu neque magna chloreti multitudo efficitur, neque pura.

I. Trichloretum cacodyli destillatum.
0,7258 g subst. ded. 0,1956 g acidi carbonici et 0,1287 g aquae.

II. Idem.
0,5161 g subst. ded. 0,1365 g acidi carbonici et 0,0885 g aquae.

III. Idem.
0,7892 g subst. ded. 1,3932 g argenti chlorati.

IV. Idem.
0,2868 g subst. ded. 0,5057 g argenti chlorati.

V. Superchloretum basicum cacodyli cum acido phosphorico anhydrico destillatum.
0,2717 g subst. ded. 0,4698 g argenti chlorati.

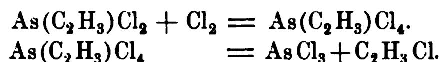
VI. Acidum cacodylicum acido muriatico sicco tractatum et destillatum.
0,4163 g subst. ded. 0,7419 g argenti chlorati.

	Theoria	I	II	III	IV	V	VI
2 C	7,45	7,35	7,21	—	—	—	—
3 H	1,86	1,97	1,90	—	—	—	—
2 Cl	44,1	—	—	43,6	43,6	42,8	44,06
1 As	46,6	—	—	—	—	—	—

§ 6. Tetrachloretum arsenmonomethyli.

Verisimile fuit eodem modo, quo in chloreto cacodyli uni methylo chlorum substituimus, etiam ex bichloreto arsenmonomethyli arsenicum chloratum fieri posse. Quam ob causam chlorum ductum est in superficiem solutionis bichloreti alcoholo sulphuris, quae artificiose infra — 10° continebatur. Atque profecto magna apparuerunt crystalla, quae

ex liquido demere non licuit, quod sponte destruebantur. Unde quum nihil evaderet, nisi chloretum methyli et arsenici, censeri potest, substantiam nostram hoc modo et formari et destrui:



$$As(C_2H_3)Cl_2 + Cl_2 = As(C_2H_3)Cl_4.$$
$$As(C_2H_3)Cl_4 = AsCl_3 + C_2H_3Cl.$$

§ 7. De reactione bromi in cacodylum chloratum.

Prorsus, quo chlorum, eodem modo bromum afficit chloretum cacodyli. Postquam enim bromum ad chloretum alcoholo sulphuris solutum additum est, crystalla parva flavo colore secreta sunt, quae „Kakodylchlorobromid", $As(C_2H_3)_2ClBr_2$, esse videntur. Quae materies minus constans est, quam trichloretum, et facillime disjungitur in aërem quemdam et liquorem. Hic aër ductus est super calcem candentem ad definiendam chlori et bromi quantitatem relativam:

> 0,2327 g argenti chlorati et bromati dederunt 0,1791 g argenti chlorati.

Quod quum respondeat 97,4 partibus argenti bromati in centum, aërem nihil aliud esse, nisi brometum methyli, constat. Qua re explorata, liquorem continere partes AsC_2H_3ClBr apparet, attamen dubium esse videtur, utrum hoc corpus unam constituat conjunctionem, an dilabatur in chloretum et brometum, quum in destillatione thermometrum inde a 130° usque ad 180° eveheretur. Hunc in liquorem bromum magnam habet vim, et multo aëre expulso, substantia remanet, quam magna ex parte brometum arsenici esse reperi. Haec non ulterius persecutus sum, quia similitudo naturae physicae in his substantiis, methodum, qua separarentur, invenire non permisit.

§ 8. De omnibus conjunctionibus arsenici cum methylo.

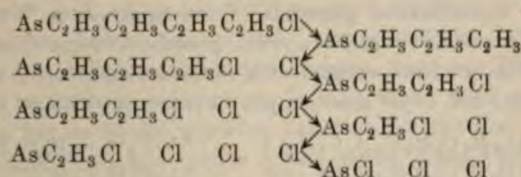
Quibus scalis a chloreto cacodyli ad arsenicum chloratum descendimus, iisdem ab illo usque ad eam conjunctionem arsenici, quae summam continet methyli copiam, ascendere possumus. Experimento quidem non plane probatum est, sed magna similitudo conjunctionum hujus generis arsenici et nitrogenii sententiam nostram verisimillimam reddit. Landoltius[1]) enim, destillans jodetum aethyli et arsenicum natrio allegatum, obtinebat jodetum aethyli et arsentriaethylum, quae corpora paullo post jodetum arsentetraaethylii formabant. Quae res ex eadem sequitur causa, qua ex jodeto tetraethylammonii destillato triaethylaminum et jodetum aethyli nascuntur. Quod idem Cahours et Riche[2]) in conjunctionibus methyli animadverterunt. Porro Landoltius brometum et jodetum effecit arsentriaethyli. Hujus radicis chloretum idem chimicus non obtinuit, sed id reactione chlori in arsentriaethylum alcoholo sulphuris solutum nasci existimo. De methamorphosi horum corporum per

---

[1]) Lieb. Ann. **89**, 301. — [2]) Compt. rend. **39**, 541.

calorem nihil est notum, nisi ea destrui, quamobrem probare non possumus, ea, illa ratione, quam attulimus, mutari.

Hanc hactenus partim experimentis non probatam reactionum scalam, ut supra demonstratum est, ulterius continuavi. Ostendi enim, chloretum cacodyli conjungi cum chloro, et hunc in modum trichloretum nasci, quod calore in chloretum methyli et bichloretum arsenmonomethyli dilabitur. Quod corpus cum chloro format tetrachloretum arsenmonomethyli, cujus transmutatio in chloretum methyli et arsenicum chloratum demonstrata est.



§ 9. De conjunctionibus omnium elementorum, quae similia sunt nitrogenio, cum methylo.

Etiam eorum elementorum, quae non valde distant ab arsenico, stibii, bismuthi, phosphori, multae conjunctiones in lucem prolatae sunt, quae seriei propositae membris respondent. Immo vero nimiae spei non indulgeremus, si has series in eadem membrorum integritate erui posse putaremus, qua vidimus in arsenico.

Ex stibii conjunctionibus, stibtrimethylum [1]), chloretum ejus, butyrum antimonii cognita sunt. Merckius quidem [2]) ea, quae nos diximus de chloreto stibtrimethyli, addubitavit, inquirens jodetum stibtriaethyli. Sed quamquam, experimentis suis fretus, corpus illud pro conjunctione habuit jodeti stibaethyli cum acido hydrojodico, non tamen opus est, accuratius disputare de ejus opinione, quum et conjunctio Merckiana ipsa et partes ejus non habeant, quibus respondeant, atque etiam theoriae admodum vulgatae repugnent. Id cur censeamus, eo magis est causa, quod nuper Cahours et Hofmann [3]) in exquirendis phosphori conjunctionibus ea ipsa invenerunt, quae cum nostra sententia consentiunt.

Tum ex bismuthi conjunctionibus bismuthum chloratum, bistriaethylum ejusque chloretum, bichloretum bisaethyli, quod chloreto arsenmonomethyli respondet, nota sunt.

Denique quod attinet ad phosphorum, habemus trichloretum ejus, chloretum phosphaethylii, phosphortrimethylum ejusque chloretum, et cacodylo respondentem substantiam a Paulo Thenardo et a Cahours et Hofmann observatam esse novimus. Etiamsi igitur eorum elementorum, de quibus diximus, series continua expectari posse videtur, tamen

---

[1]) In iis, quae sequuntur, ut brevis sim, non curo, utrum conjunctio contineat methylum, aethylum, amylum, an chlorum, jodum, bromum, quum nihil intersit. — [2]) Journ. f. pr. Chemie **66**, 56. — [3]) Lieb. Ann. **104**.

non eodem jure de nitrogenio existimandum est. Quamquam enim nitrogenium in nonnullis conjunctionibus non nimis distat ab arsenico, tamen differt prorsus ab illo affinitate cum chloro, id quod videmus in chloretis nitrogenii et arsenici, quorum unum facillime dilabitur, alterum valde constat. Nihilominus tamen in nitrogenii quoque serie membrum est inter triaethylaminum et chloretum nitrogenii, quod Wurtzius detectum nomine bichloraethylamini donavit. Hic enim Vir Celeberrimus reactione chlori in solutionem aethylamini aquosam oleum effecit, quod bichloraethylamini partes continebat, et addita quadam chlori copia, substantiam crystallisatam gignebat. Cujus analysin a Wurtzio non institutam, quominus equidem facerem, prohibuit inopia substantiae. In tabula, quae hic sequitur, series nostra omnium elementorum ex nitrogenii familia indicata est, cujus membra jam in lucem protracta * signata sunt.

*As $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$	*As $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3$
*As $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl$	*As $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$
*As $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl$	*As $C_2H_3\ Cl\ Cl$
*As $C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl$	*As $Cl\ Cl\ Cl$
*Sb $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$	*Sb $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3$
*Sb $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl$	*Sb $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$
Sb $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl$	Sb $C_2H_3\ Cl\ Cl$
Sb $C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl$	*Sb $Cl\ Cl\ Cl$
Bi $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$	*Bi $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3$
*Bi $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl$	Bi $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$
Bi $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl$	*Bi $C_2H_3\ Cl\ Cl$
Bi $C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl$	*Bi $Cl\ Cl\ Cl$
*P $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$	*P $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3$
*P $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl$	P $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$
P $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl$	P $C_2H_3\ Cl\ Cl$
P $C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl$	*P $Cl\ Cl\ Cl$
*N $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$	*N $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3$
N $C_2H_3\ C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl$	N $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl$
N $C_2H_3\ C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl$	*N $C_2H_3\ Cl\ Cl$
N $C_2H_3\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl$	*N $Cl\ Cl\ Cl$

Tabula, quam modo proposuimus, magnam complectitur corporum copiam, quorum altera pars eundem numerum atomorum habet, quem sal ammoniacus, altera eundem, quem ammoniacum. Sed non solum eodum numero atomorum inter se consentiunt, sed etiam physica et chimica natura. Omnia corpora, quae sali ammoniaco respondent, solida sunt, neque ita destillari possunt, ut non destruantur, quum ea, quae ammoniaco respondent, liquida sint volubilia. Eadem porro reactione ab uno membro ad alterum transducimur, et gradatim ab chloreto arsentetraaethylii usque ad arsenicum chloratum descendimus. Et quomodo per chlorum scalas descendimus, eodem modo per aliam sub-

stantiam diversae naturae easdem scalas ascendere possumus. Namque si zincmethylum aut zincaethylum, secundum methodum a Cahours et Hofmann in phosphoro adhibitam aggreditur chloretum e serie nostra, arsentrimethylum, aut alia methyli et aethyli conjunctio illi respondens, nascitur. Ceterum processus iste eodem modo fit, quo in phosphoro: conjunctio nascitur zinci chlorati et arsentrimethyli, e qua per kali causticum hoc corpus separatur.

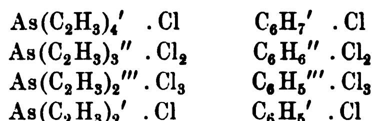
Similes profecto series, quarum membra alterum ex altero nascuntur, Dumasio, corpora organica typis mechanicis submittenti, ante oculos obversabantur. Sed, quum hic chimicus hanc typorum rationem nimis vage intellexisset, factum est, ut inde non redundaret tantus fructus, quantus par erat. Itaque ea quoque corpora, quae nos hucusque consideravimus, in ordinem redacta, et iis ipsis rebus inter se comparata sunt, quibus per mutatam partium naturam divergebant. Quod quo melius intelligatur, exempli causa affero series, quas Franklandus in disquisitionibus de zincaethylo proposuit, in quibus combinationes metallorum cum oxygenio contulit conjunctionibus cum alcoholi radicibus, quamvis hae quidem hydrogenio, non oxygenio similes sint. Ordo ita partus primo quidem obtutu probandus esse videtur, sed statim evanescit, simulatque rectam atomi oxygenii magnitudinem statuimus, et formulas, imparem atomorum oxygenii numerum continentes, duplicavimus.

Ceterum in chimia organica novimus alias quoque series, quarum membra eadem reactione inter se vinciuntur, qua seriei arsenicalis, et quae non minus integrae in lucem prolatae sunt. Aetherinum, exempli gratia, duabus chlori atomis additis, acidum muriaticum emittit, et, repetita hac metamorphosi, in carbonem chloratum mutatur. Id tantum discrimen interest, ut acidum muriaticum per kali causticum alcoholo solutum expellatur, quum chloretum methyli ex combinationibus arsenici calore auferatur.

Disquisitionibus, quae de seriebus aetherino respondentibus institutae sunt, maximos debemus progressus chemiae organicae. Glycolum enim multaeque glycerini combinationes, quae naturam hujus corporis valde illustrant, ex membris earum originem ducunt. Atque adeo eaedem series fundamenta praebuerunt novae chimiae organicae theoriae. Reactione enim horum corporum, quae chlorum continent, in alia diversae affinitatis corpora, radices, quae chloro adhaerebant, in diversas combinationes introductae sunt, et ita quidem, ut radix quaeque totidem hydrogenii atomis substitueretur, quot antea chlori atomis satiata esset. Quae quum ita essent, licuit series corporum derivatorum disponere secundum radices, quarum rationes serie primaria determinantur.

Hac de re affero propylum, cujus chloretum, C_6H_7Cl, pariter hanc radicem uni hydrogenio substitutam continet, atque alcoholum propyli. Alterum porro membrum, $C_6H_6Cl_2$, radicem continet C_6H_6 bibasicam, quae est in propyli glycolo, ex quo, per alterum chlorum hydrogenio

substitutum, trichlorhydrinum nascitur, in quo radix glycerini tribasica invenitur. Quae radix in chloreto allyli, C_6H_5Cl, uni tantum chlori atomo conjuncta, ordinem allyli combinationum gignit. Easdem prorsus rationes in nostra quoque serie arsenicali persequemur. Ac primum quidem radix chloreti arsentetramethylii uni hydrogenio substituitur in arsentetramethylio oxydato hydratico, deinde arsentrimethylum bibasicum, cacodylum in simplicibus ejus combinationibus monobasicum, in acido contra cacodylico, ut supra demonstravimus, tribasicum est, itaque duas tales reperimus series, quales ex allyli et glycerini combinationibus novimus.



$As(C_2H_3)_4{}' \,.\, Cl$	$C_6H_7{}' \,.\, Cl$
$As(C_2H_3)_3{}'' \,.\, Cl_2$	$C_6H_6{}'' \,.\, Cl_2$
$As(C_2H_3)_2{}''' \,.\, Cl_3$	$C_6H_5{}''' \,.\, Cl_3$
$As(C_2H_3)_2{}' \,.\, Cl$	$C_6H_5{}' \,.\, Cl$

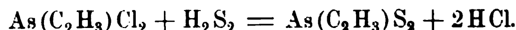
Ut praeterea demonstraretur, ex bichloreto arsenmonomethyli derivari posse combinationes ejusdem radicis bibasicas, et ex tetrachloreto quodammodo tetrabasicas, experimenta, quae nunc sequuntur, instituta sunt.

§ 10. De conjunctionibus arsenmonomethyli.

Ad majorem multitudinem parandam bichloreti arsenmonomethyli, ex quo omnia alia ejusdem radicis derivata proficiscuntur, et cujus origo et natura jam § 5 expositae sunt, aptissimum est acidum cacodylicum. Si quis, eam viam secutus, quae sub finem § 4 descripta est, acido muriatico non pepercerit, substantiam tam puram obtinebit, ut sine ulla destillatione eam adhibere possit. Quem ad finem sufficiunt quatuor partes salis ad tractandam unam acidi cacodylici partem.

Sulphuretum arsenmonomethyli.

Acidum hydrothionicum ad chloretum arsenmonomethyli, quod aqua obtegitur, ductum, praecipitat substantiam colore egetem et languidam, quod est sulphuretum arsenmonomethyli. Qua in re nihil aliud nascitur, nisi acidum muriaticum et sulphur, unde patet, reactionem hunc in modum fieri:



$$As(C_2H_3)Cl_2 + H_2S_2 = As(C_2H_3)S_2 + 2HCl.$$

Sulphuretum deinde solvitur alcoholo et alcoholo sulphuris, qua ex solutione, quum alcoholum sulphuris celeriter evaporetur, laminae nitentes nascuntur, quum autem lente evaporetur, prismata secernuntur. Sin autem, acido hydrothionico aëris auxilio destructo, sulphur admixtum est, materies etiam puro alcoholo calefacto extrahi potest. Quo facto sulphuretum e solutione frigefacta in laminarum forma secernitur. Attamen haec methodus probanda non est, quia, quum sulphuretum parum alcoholo solvatur, magnam exigit alcoholi copiam. Sulphureti combustio, ut in omnibus analysibus, quas postea afferemus, facta est

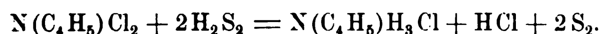
chromate plumbico, adhibita tuba kali caustico impleta. Quamobrem mirum non videbitur, quod carbonis copia ubique major fuit, quam alias fieri solet. Sulphur, Russelo auctore, hydrargyro oxydato determinatum est sine ullo impedimento, quod idem in arsenico factum est, dum sulphuretum, si chlorate kalico comburitur, facillime summa cum vehementia detonat. Ad determinandam arsenici copiam, substantia combusta acido sulphuroso tractata, deinde hydrargyro soluto per sulphuretum ammonii liberata, lege artis peracta est.

I. 0,4673 g subst. ded. 0,1715 g acidi carbon. et 0,1081 g aquae.
II. 0,1358 g subst. ded. 0,2700 g sulphatis barytici et 0,2214 g arseniatis ammonico-magnesici.
III. 0,4767 g subst. ded. 0,9271 g sulphatis barytici et 0,7460 g arseniatis ammonico-magnesici.

	Theoria	I	II	III
2 C	9,84	9,99	—	—
3 H	2,46	2,57	—	—
2 S	26,23	—	27,4	26,78
1 As	61,5	—	64,3	61,7

Sulphuretum arsenmonomethyli, quod secundum analysin et originem ejus continet $AsC_2H_3S_2$, aqua non dissolvitur, sed satis facile alcoholo et aethere, facillimeque alcoholo sulphuris solvitur. Ex hocce non eruendum est crystallisatum, quia, alcoholo sulphuris remoto, oleum constituere solet, quod tactum statim, intactum post longum tempus solidum fit. Pura ejus crystalla in 110° liquida fiunt, sed liquefacta longum per temporis spatium in eodem statu remanent. Sulphuretum calore destruitur, aëre non mutatur, asam foetidam subolet. Alcoholo solutum deletur conjunctionibus argenti, cupri, plumbi, platini, hydrargyri.

Quemadmodum chloretum arsenmonomethyli acido hydrothionico in sulphuretum transmutari vidimus, ita etiam bichloraethylaminum mutari putavimus. Sed, quum hunc ad finem bichloraethylaminum acido tractaretur hydrothionico, sulphur secretum, et aethylaminum muriaticum genitum est:



$$N(C_4H_5)Cl_2 + 2H_2S_2 = N(C_4H_5)H_3Cl + HCl + 2S_2.$$

Unde patet, radicem bichloraethylamini hydrogenio, non sulphure, potitam esse, ita, ut substantia ammoniaco respondens nasceretur. Itaque, eandem reactionem diversa elementorum natura prorsus mutari, videmus.

Oxydum arsenmonomethyli.

Quum cacodylum oxydatum facillime ex chloreto cacodyli, cum kali caustico destillato, nancisci possimus[1]), etiam arsenmonomethylum oxydatum hoc modo parare conatus sum.

---

[1]) Me nacturum esse cacodyli alcoholum, arbitratus, chloretum cacodyli kali caustico tractavi. Substantia destillata oleum dedit, quod, in acido carbonico siccatum et destillatum, numeros praebuit cacodyli oxydati:

Bichloretum arsenmonomethyli kali caustico tractatum majorem gignit calorem, quam cacodylum chloratum, sed, destillatione facta, non oleum, sed aquam adeptus sum foetidam. Sub finem demum olei aliquid apparuit, quod analysi oxydum cacodyli esse cognitum est:

0,3237 g subst. ded. 0,2554 g acidi carbonici et 0,1632 g aquae.

	Theoria	Exp.
4 C	21,24	21,20
6 H	5,31	4,98
1 As	—	—
1 O	—	—

Quae conjunctionis cacodylicae origo ex iis patebit, quae infra afferemus. Aquam vero foetidam, calcio chlorato addito, solidam fieri animadverti, neque corpus ullum inde obtinui.

Quamobrem aliam viam ingressus, chloretum kali carbonico saturatum alcoholo extraxi. Alcoholo in balneo mariae remoto, oleum remansit, quod paullo post solidum fiebat. Alcoholo sulphuris haec substantia extracta est, kalio chlorato omnibusque sordidis in vase remanentibus. Postquam alcoholum sulphuris evaporatum fuit, crystalla reperta sunt cubica, quae mox pelluciditatem amiserunt. Quae transmutatio interna simili est ei, quod in acido arsenicoso vitreo observamus. Crystalla sub antlia pneumatica siccata ad analysin adhibita sunt:

I. 0,4372 g subst. ded. 0,1858 g acidi carb. et 0,1149 g aquae.
II. 0,3581 g subst. ded. 0,6150 g arseniatis ammonico-magnesici.

	Theoria	I	II
2 C	11,32	11,59	—
3 H	2,83	2,92	—
1 As	70,7	—	67,7
2 O	—	—	—

Unde manifestum est, substantiam esse oxydum arsenmonomethyli:



$$As(C_2H_3)Cl_2 + 2KHO_2 = As(C_2H_3)O_2 + 2KCl + H_2O_2.$$

Arsenmonomethylum oxydatum corpus est grave, aëre non mutabile, asam foetidam olens. Ea crystalla, quae pelluciditatem non amiserunt, nitent ut cera, facileque conteruntur. Aqua frigida lente, aqua calida, alcoholo, aethere, alcoholo sulphuris celeriter solvuntur. In 95° lique-

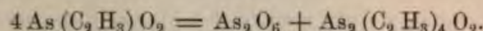
---

0,3138 g subst. ded. 0,2472 g acidi carbonici et 0,1575 g aquae.

	Theoria	Exp.
4 C	21,24	21,48
6 H	5,31	5,58
1 As	—	—
1 O	—	—

Quod oxydum liquidum est colore egens, in aëre non fumans, admodum volubile, odore acerrimo. Haec substantia congruit cum illo corpore, quod Bunsenius „Parakakodyloxyd" appellavit. Differentia inter hoc „Parakakodyloxyd" et cacodylum oxydatum Bunsenii sita est in radice libera cacodyli, quae est in alkarsino.

factum et rursus frigefactum oxydum non statim solidum fit. Per se destillari non potest, vaporesque ejus aëre mixti detonant, aquae autem et alcoholi vaporibus partim evaporatur. Cum kali caustico calefactum maxima ex parte diffinditur in acidum arsenicosum et cacodylum oxydatum:

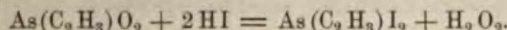


$$4\,As(C_2H_3)O_2 = As_2O_6 + As_2(C_2H_3)_4O_2.$$

Aqua solutum colores plantarum non mutat, attamen magis basicum quam acidum esse videtur, quia baryta caustica non mutatur, facillime autem acido sulphurico solvitur. Idem corpus natura physica et chimica maxime acido arsenicoso simile est, multo autem minus oxydo cacodylico, quarum substantiarum medium locum quodammodo habere videtur. E solutione concentrata acidum muriaticum praecipitat chloretum, eodem modo sese habet acidum hydrobromicum, hydrojodicum, hydrothionicum. Acidum hydrocyanicum affinitatem non habet cum oxydo. Acido nitrico, hydrargyro oxydato rubro, oxydo argentico caloris auxilio facile oxydatur. Chlorum, bromum, jodum praecipitant oxydum alcoholo sulphuris solutum albo, flavo, fusco colore. Hydrargyrum corrosivum ei non conjungitur.

Jodetum arsenmonomethyli.

Jodetum facillime obtinetur admiscendo oxydum alcoholo solutum acido hydrojodico. Quem ad finem ea oxydi solutione uti possumus, quae in oxydo parando obtinetur. Si jodeti aliquid praecipitatum est, alcoholum addendum est. Quo facto substantia in longarum forma acuum ex alcoholo evaporante secernitur. Jodetum, colore flavo, non mutatur aëre, post aliquod tempus partim destruitur. Analysin hujus corporis non institui, quia propter originem ejus dubitari non poterat de partibus:



$$As(C_2H_3)O_2 + 2\,HI = As(C_2H_3)I_2 + H_2O_2.$$

Jodetum liquefit in 25°, et diu remanet liquidum. Non olet, et supra 200° destillari potest. Aqua vix, facile alcoholo, aethere, alcoholo sulphuris, solvitur, in omnibus autem his substantiis minus solubile est, quum adsit acidum hydrojodicum. Acido muriatico chloretum, hydrothionico sulphuretum in solutione aquosa praecipitatur.

Arsenmonomethylas baryticus.

Oxydum argenticum arsenmonomethylo chlorato, aqua soluto, primum aufert chlorum, deinde oxygenium addit, qua re liquidum ex albo colore transit in violaceum. Omni oxydo oxydato, liquidum a praecipitato secernitur, et baryta caustica miscetur. Tum, baryta abundante per acidum carbonicum praecipitata, liquor in balneo mariae evaporandus est. Residuum, parva aquae copia solutum, alcoholo praecipitatum, deponit arsenmonomethylatem baryticum neutralem. Quam ad substantiam parandam oxydum argenticum evitari potest,

si arsenmonomethylum oxydatum per hydrargyrum oxydatum denuo oxydatur. Quo facto liquidum similiter tractatur, ac supra diximus.

Arsenmonomethylas baryticus neutralis multa aqua solutus spiritu vini in longarum acuum forma praecipitatur. Quae acus continent 10 aeq. aquae.

0,3290 g subst. sub antlia pneumatica siccatae amiserunt in 100° 0,0842 g aquae, quae jactura respondet 25,6 partibus aquae in centum, quum theoria 24,7 partes postulet.

Crystalla in balneo mariae siccata ad analysin adhibita sunt.

I. 0,8516 g subst. ded. 0,1352 g acidi carb. et 0,1393 g aquae.
II. 0,4283 g subst. ded. 0,3560 g sulphatis barytici.
III. 0,6500 g subst. ded. 0,5352 g sulphatis barytici.
IV. 0,5386 g subst. in 120° siccatae ded. 0,4450 g sulph. barytici.

	Theoria	I	II	III	IV
2 C	4,36	4,33	—	—	—
3 H	1,09	1,82	—	—	—
2 Ba	49,8	—	48,86	48,4	48,56
1 As	—	—	—	—	—
6 O	—	—	—	—	—

Barytae jactura, quam ubique videmus, inde orta esse videtur, quod substantia, aëri exposita, paullatim destruitur, et aqua limpide solvitur. Acus in aëre aquam amittunt, et similes fiunt ei substantiae, quam „papier maché“ dicimus.

Solutio substantiae concentrata deponit crystalla minima, albo colore, quae sub microscopio prismatum rhombicorum formam prae se ferunt. Qui sal aqua egens etiam alcoholo praecipitatur ex solutione ejus concentrata. Ea crystalla alcoholo obtecta sub microscopio brevi tempore mutari videmus, crystallis rhombicis in acus transeuntibus, quae eaedem sunt, quas antea descripsimus. Arsenmonomethylas baryticus alcoholo non solvitur, et hunc in modum acidum arsenmonomethylicum ab acido cacodylico separare possumus.

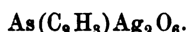
Arsenmonomethylas argenticus.

Solutiones arsenmonomethylatis barytici argentique nitrici mixtae parva crystalla deponunt arsenmonomethylatis argentici. Quae crystalla ita nitent, ut conchae margaritarum, supra 100° vehementer destruuntur, luci exposita sensim mutantur. Numeris analysi eorum exhibitis cum theoria paene congruentibus, sal argenticus aptissimus est, quo acidi natura determinetur.

I. 0,4532 g subst. in balneo mariae siccatae ded. 0,3675 g argenti chlorati.
II. 0,8998 g subst. ded. 0,1130 g acidi carb. et 0,0865 g aquae.
III. 0,7104 g subst. ded. 0,3791 g arseniatis ammonico-magnesici.

	Theoria	I	II	III
3 C	3,39	—	3,42	—
3 H	0,85	—	0,96	—
2 Ag	61,02	61,04	—	—
1 As	21,18	—	—	21,06
6 O	—	—	—	—

Unde manifestum est, arsenmonomethylatis argentici compositionem esse hanc:



$$As(C_2H_3)Ag_2O_6.$$

Acidum arsenmonomethylicum.

Acidum arsenmonomethylicum ex sale barytico acido sulphurico secernitur. Quod difficile factu est, quia liquidum acidi sulphurici inopia limpidum manet. Liquor in balneo mariae exsiccatus laminas relinquit, quae similes sunt ureae nitricae. Hoc residuum, alcoholo absoluto solutum, magnas laminas acidi arsenmonomethylici deponit. Quae sub antlia pneumatica siccatae, ad analysin adhibitae sunt.

0,4639 g subst. ded. 0,1493 g acidi carbonici et 0,1516 g aquae.

	Theoria	Exp.
2 C	8,57	8,77
5 H	3,57	3,63
1 As	—	—
6 O	—	—

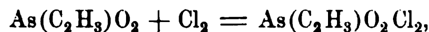
Quibus ex numeris patet, crystalla aqua egere et ita composita esse:



$$As(C_2H_3)H_2O_6.$$

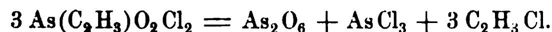
Quum in iis salibus baryticis et argenticis, quos descripsimus, duae metallorum partes et una tantum arsenici pars inveniantur, dubitare non possumus, quin acidum sit bibasicum. Acidum arsenmonomethylicum validum est acidum, acidum carbonicum ex conjunctionibus expellit, acri gustu nec insuavi est. Aqua facillime solvitur, alcoholo facilius quam acidum cacodylicum. Omnes ejusdem sales aut crystallisant, aut praecipitantur, aëre sicco non mutantur.

Oxydum arsenmonomethylicum miram habet rationem cum acido. Nam acidi formula, si scribitur hunc in modum: $\left.\begin{array}{r}As(C_2H_3)O_2\\ H_2\end{array}\right\}O_4$, eandem rationem habet cum oxydo, quae est oxydo carbonis cum acido carbonico. Inde exspectari poterat, chlorum sese additurum esse ad oxydum, pariter atque fit in oxydo carbonico. Quem ad finem quum chlorum duceretur in superficiem oxydi, alcoholo sulphuris soluti, substantia deposita est colore egens, non crystallisata. Cujus analysis fieri non potuit, quum brevi tempore sponte dilaberetur. Attamen dubitandum non est, quin haec substantia sit oxychloretum arsenmonomethyli:



$$As(C_2H_3)O_2 + Cl_2 = As(C_2H_3)O_2Cl_2,$$

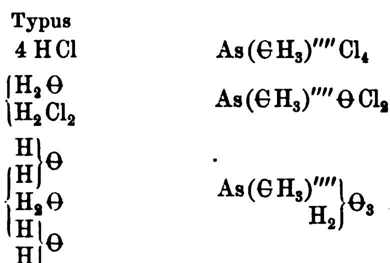
quippe quum sponte destructa chloretum methyli arsenicique et acidum gignat arsenicosum:



$$3\,As(C_2H_3)O_2Cl_2 = As_2O_6 + AsCl_3 + 3\,C_2H_3Cl.$$

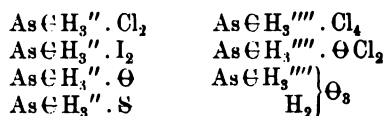
Acidum monomethylicum etiam aliter considerare possumus, conjungentes id cum oxychloreto et tetrachloreto arsenmonomethyli. Ut enim monomethylum in tetrachloreto radicem esse tetrabasicam existimavimus, ita etiam arbitrari possumus esse in acido, quod hunc in

modum tribus aquae moleculis attribuendum est, radice monomethyli tetrabasica vinctis:



Duae formulae acidi, quas modo proposuimus, eandem inter se habent rationem, quae est inter diversas acidi acetici formulas. Sicuti enim in acido acetico ob eam causam radicem monobasicam $C_4H_3O_2$ supponimus, quod pentachloreto phosphori dimidia tantum oxygenii pars eximitur, et sicuti ex acetonitrilo, quod radicem tribasicam C_4H_3 continet, acidum aceticum restituere possumus, ita et ex oxychloreto arsenmonomethyli et ex tetrachloreto acidum arsenmonomethylicum aquae auxilio efficere possumus. Experimenta porro, a Schischkoff et Rosing [1]) de reactione pentachloreti phosphori in chloretum benzoyli instituta, probare videntur, monobasica quoque acida organica totum oxygenium amittere, et eorum loco chlorum recipere posse, ita ut trichloreta radicum $C_{14}H_5$ et C_4H_3 nascantur, quae in serie arsenicali tetrachloreto respondent.

Quae quum ita sint, probasse mihi videor, arsenmonomethylum in iis quidem conjunctionibus, quae ex bichloreto deducuntur, tribasicum esse, sed in iis, quae originem ex tetrachloreto ducunt, pro tetrabasica radice haberi posse.



Itaque vidimus in combinationibus arsenici cum methylo duo paria serierum, quae similes sunt ei seriei, quam in allylo et glycerino novimus, et eandem basicitatis vicissitudinem observavimus, quae illis radicibus peculiaris est. Unde fit, ut legem, quam supra indicavimus, nunc luculentius profiteri possimus de conjunctionibus arsenici cum methylo:

„*Ex unoquogue membro seriei primariae ordines conjunctionum deduci possunt, qui radicem continent, cujus basicitas exprimitur numero chlori atomorum, in serie primaria cum radice conjunctarum.*“ —

---

[1]) Compt. rend. **46**, 367.

Priusquam huic dissertationi finem imponam, non possum, quin summas gratias agam Augusto Kekule, Viro Exp., cujus in laboratorio Heidelbergae experimenta supra allata institui, quique consilio me magnopere adjuvit.

Vita.

Natus sum Joannes Fridericus Guilelmus Adolfus Baeyer, die XXXI mensis Octobris a. MDCCCXXXV Berolini, patre Joanne Jacobo praefecto militum, matre Eugenia e gente Hitzig, quorum hanc praematura morte mihi septem annos nato ereptam esse doleo. Fidei addictus sum evangelicae. Litterarum elementis primum imbutus domi, transii in gymnasium Friderico-Guilelmum. Quod septemdecim annos natus cum testimonio maturitatis reliqui, ut, priusquam in Universitate studiis me darem, in Illyriam, Istriam, Dalmatiam, Turciam studii botanici causa iter facerem. Unde revertens, Carniam, Carinthiam, Tyrolim adii, ut in Alpibus illarum regionum saxa perscrutarer.

Tum domum redux factus ab Ill. Encke, rectore magnifico, ordini primum medicorum, deinde philosophorum adscriptus sum. Quinque semestribus, per quae in hac Universitate versabar, praecique studio mathematico duce Viro Ill. Lejeune-Dirichlet, ac physico auspice Viro Ill. Magnus, qui summa cum benevolentia laboratorium suum mihi aperiebat, operam dedi.

Quo tempore praeterito. Heidelbergam me contuli, ubi unum annum in Bunsenii, Viri Ill., alterum in Kekulei, Viri Exp., laboratorio experimenta chimica instituerem, quibus duobus viris non minus quam ceteris meis magistris, imprimis Viro Ill. Magnus, summas gratias ago.

Jam vero spero, fore, ut dissertatione thesibusque publice defensis summi in philosophia honores in me conferantur.

---

5. Über die Verbindungen des Arsens mit dem Methyle.

(Heidelberg; Lieb. Ann. **107**, 257 [1858].)

Das Arsen gehört einer größeren Gruppe von Elementen an, die man nach ihrem bekanntesten Repräsentanten die Stickstoffgruppe zu nennen pflegt und die durch die Eigenschaft charakterisiert ist, sich vorzugsweise mit drei Atomen Wasserstoff oder Chlor zu verbinden. Bei dieser gemeinsamen Eigentümlichkeit zeigen jedoch diese einfachen Stoffe nicht die geringste Ähnlichkeit, und die große Verschiedenheit in physikalischer und chemischer Beziehung, die das Arsen vom Stickstoff trennt, findet durch die übrigen Glieder der Gruppe, das Wismut, das Antimon und den Phosphor, nur eine sehr lückenhafte Vermittelung.

So ist z. B. das Ammoniak eine starke Basis, dagegen der Arsenwasserstoff eine ganz indifferente Substanz, und andererseits gibt es kaum einen Körper, der mit solcher Heftigkeit zerfällt, wie der Chlorstickstoff, während das Chlorarsen und die Chlorverbindungen der übrigen Elemente sehr beständig sind.

Eine Ausnahme hiervon machen die Verbindungen mit den Alkoholradikalen, welche dem Ammoniak und dem Ammonium entsprechen. In diesen merkwürdigen Substanzen scheinen die individuellen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Elemente durchaus verschwunden zu sein, und das bloße Studium ihrer Reaktionen kann uns in Zweifel lassen, ob wir es mit einer Arsen- oder vielleicht einer Phosphorverbindung zu tun haben. Es kann daher auch nicht auffallen, daß die Geschichte der metallhaltigen organischen Verbindungen eng mit den Fortschritten in der Kenntnis des Stickstoffs verknüpft ist, und daß die theoretischen Ansichten, die sich durch das ausführliche Studium des letzteren Elementes gebildet, unmittelbar auch auf die Untersuchung der verwandten Metalle gewirkt haben. Aber gerade die auffallende Übereinstimmung des einen Teiles der Verbindungen mit denen des Stickstoffs veranlaßte die Vernachlässigung der anderen, und man begnügte sich, die Natur der organischen Metallverbindungen so weit aufgeklärt zu sehen, wie diese mit dem Stickstoff übereinstimmten, ohne dabei die durch die Individualität der Elemente bedingten Verschiedenheiten zu berücksichtigen. Die folgenden Experimentaluntersuchungen können nun gewissermaßen als eine Ergänzung dieser einseitigen Richtung angesehen werden, indem sie sich gerade vorzugsweise mit denjenigen Verbindungen des Arsens beschäftigen, die keine, oder nur geringe Analogie mit denen des Stickstoffs zeigen.

Die erste Beobachtung eines arsenhaltigen organischen Körpers ist bereits beinahe ein Jahrhundert alt. Es war im Jahre 1760, als Cadet bei der Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali das Übergehen einer öligen, an der Luft rauchenden und sich entzündenden Flüssigkeit bemerkte. Er sowohl wie seine Zeitgenossen konnten bei dem damaligen Zustande der Chemie natürlich keine Ansicht über die Zusammensetzung dieser Substanz haben, und man begnügte sich, dieselbe nach ihrem Entdecker „Cadets rauchende arsenikalische Flüssigkeit“ zu nennen. Beinahe 50 Jahre später, im Jahre 1804, stellte Thénard einige Experimente über die Cadetsche Flüssigkeit an, die sich aber auf wenige, unvollständige Beobachtungen beschränkten und ihn zu der Ansicht führten, dieselbe sei aus „Öl, Essigsäure und Arsenik in einem dem metallischen nahen Zustande“ zusammengesetzt. Berzelius hielt unsere Substanz damals für eine Verbindung von arseniger Säure und wasserfreier Essigsäure, oder auch von Aceton, Essigsäure und Arsenikwasserstoff. Nach Thénards Untersuchungen ließen die Chemiker diesen Gegenstand lange unberücksichtigt, hauptsächlich wohl aus Furcht vor den unangenehmen und ge-

fährlichen Eigenschaften der Cadetschen Flüssigkeit, bis endlich Bunsen in den Jahren 1837 bis 1843 eine umfassende Untersuchung über dieselbe anstellte. Bunsen leitete von der Cadetschen Flüssigkeit eine große Reihe von Substanzen ab, die alle den gemeinschaftlichen Bestandteil C_4H_6As enthielten, und zeigte ferner, daß dieser Stoff selbst das Oxyd dieses Radikals ist, das er isolierte und Kakodyl nannte. Dieser letztere Umstand bewog Bunsen hauptsächlich, die Kakodylverbindungen für eine der kräftigsten Stützen der Radikaltheorie zu betrachten, und in der Tat ließen sich dieselben auch nach dieser Ansicht, zum großen Teile wenigstens, leicht und ungezwungen gruppieren. Die Gegner dieser Ansicht, hauptsächlich Dumas, Laurent und Gerhardt, stellten andere Formeln dafür auf, die je nach dem Standpunkte ihrer Urheber mehr oder weniger kompliziert, alle aber jeder tatsächlichen Begründung ledig waren und kein weiteres Eingehen auf dieselben verdienen.

Die nächste Arbeit auf diesem Felde war eine von Paul Thénard 1847 angestellte Untersuchung phosphorhaltiger Körper, die er durch Einwirkung von Chlormethyl oder -äthyl auf Phosphorcalcium erhielt. Er beobachtete eine Reihe von Phosphormethylverbindungen, die den verschiedenen Phosphorwasserstoffen entsprechen, und die er der Ätherintheorie gemäß als Verbindungen von Methylen mit Phosphorwasserstoff ansah. Aber es war ihm damals nicht möglich, diese Ansicht weiter zu bestätigen, und die Analogie zwischen den Stickstoff- und Phosphorkörpern, die er vermutete, gründlicher zu verfolgen, da die Ammoniakbasen noch nicht entdeckt und die Schwierigkeiten der experimentellen Untersuchung zu seiner Zeit unübersteiglich waren. Daher kann es nicht wundernehmen, wenn Thénards Untersuchungen bei ihrem Erscheinen wenig Interesse erregten und erst durch die zwei Jahre spätere Entdeckung der künstlichen Basen zu der ihnen gebührenden Anerkennung gelangten.

Diese glänzenden Entdeckungen von Wurtz und Hofmann, die das Fundament legten für unsere heutigen Ansichten über die Konstitution der organischen Verbindungen, zeichneten auch für das Studium der metallhaltigen Substanzen einen neuen Weg vor, der in den folgenden Jahren vielfach betreten wurde. Wie nämlich Hofmann durch Einwirkung von Jodäthyl auf Ammoniak seine Basen dargestellt hatte, so ließen Löwig und seine Schüler dasselbe auf Legierungen von Metallen mit Natrium wirken. Man erhielt so Ammoniak- und Ammoniumverbindungen, die anstatt des Stickstoffs Arsenik, Wismut und Antimon enthielten, und sah mit Erstaunen die große Übereinstimmung, die alle diese untereinander zeigten. Man fand ferner bei Gelegenheit dieser Untersuchungen durch Synthese [1]), daß das Kakodyl als eine Verbindung von 1 At. Arsen mit 2 At. Methyl anzusehen

[1]) Cahours et Riche, Compt. rend. 39, 541.

ist, und entdeckte noch einige andere diesem entsprechende Verbindungen [1]). So klar man nun auch über die Stellung der dem Ammoniak und dem Ammonium entsprechenden Verbindungen im Systeme war, so wenig wußte man mit dem Kakodyl anzufangen. Man hatte gerade durch die Entdeckungen von Wurtz und Hofmann die Amide, die man früher als Verbindungen des hypothetischen Radikals Amid angesehen hatte, als substituierte Ammoniake aufzufassen gelernt, und es schien nun sehr unwahrscheinlich, daß beim Arsenik, das in seinen anderen bekannten organischen Verbindungen dem Stickstoff so sehr ähnelte, dieses Radikal sogar im isolierten Zustande existieren sollte. Man begnügte sich daher, dem Kakodyl seine Ausnahmestellung zu lassen, und wenn man, wie Gerhardt in seinem Traité, die Verbindungen desselben typisch darstellte, so war dies offenbar nichts weiter als die Übersetzung der alten Radikalformeln in eine neue Sprache, wodurch dieselben um nichts an Klarheit und Zusammenhang gewannen.

Dies war der Stand unserer Kenntnisse, der mich bewog, einige Versuche über die Kakodylverbindungen anzustellen, und ich hoffe im folgenden nachzuweisen, daß dieselben nicht nur in unser heutiges System passen, sondern auch durch die Einfachheit und Klarheit ihrer Verbindungsverhältnisse eine der besten Stützen für dasselbe sind.

§ 1. **Darstellung des Kakodyls.**

Zur Darstellung des Alkarsins, das den Ausgangspunkt für alle Kakodylverbindungen bildet, eignet sich am besten die von Bunsen vorgeschlagene Methode, wonach man das Gemisch von arseniger Säure und essigsaurem Kali in einer Glasretorte im Sandbade erhitzt. Beschlagene Retorten, die ich zuerst anwendete, entsprechen dem Zweck weniger gut, da es schwer ist, die Hitze so allmählich und gleichmäßig zu steigern, wie es zum Gelingen der Operation notwendig ist. Um die Darstellung in größerem Maßstabe vorzunehmen, versuchte ich auch tönerne Phosphorretorten, mußte dies aber wieder aufgeben, da sie einige Male während der Operation platzten.

Was das Material selber betrifft, so wandte ich anstatt des essigsauren Kalis geschmolzenes essigsaures Natron an, bekam dabei aber eine so viel geringere Ausbeute an Kakodyloxyd, daß ich schließlich wieder zur Bunsenschen Methode zurückkehrte. Dabei fand ich zur Darstellung größerer Mengen etwa sechs Pfund Gemisch am zweckmäßigsten und destillierte aus einem Sandbade mit sehr allmählich verstärkter Hitze. Es ist besser, die entweichenden Dämpfe durch ein Kühlrohr gehen zu lassen, weil sonst ziemlich viel Kakodyloxyd mit den Dämpfen fortgerissen wird, und man kann so, wenn man die Vorlage mit einem Ableitungsrohre versieht, ohne allzu große Unannehm-

---

[1]) Landolt, Lieb. Ann. **89**, 301.

lichkeiten auch in einem geschlossenen Raume arbeiten. Die Ausbeute beträgt dabei, wie Bunsen schon angegeben hat, nahezu 30 Proz. der arsenigen Säure an Rohprodukt. Verarbeitet wurde im ganzen etwa $^1/_4$ Zentner arsenige Säure. Das Rohprodukt wurde darauf einmal rektifiziert und die Kakodylsäure nach Bunsens Vorschrift mit Quecksilberoxyd daraus dargestellt.

Zur Bereitung des Einfachchlorkakodyls ist es am zweckmäßigsten, das Alkarsin mit der mehrfachen Menge rauchender Salzsäure zu übergießen und dann einen Überschuß von gepulvertem Sublimat hinzuzufügen. Die ganze Masse erstarrt zu einem dicken Brei, der noch mit so viel rauchender Salzsäure übergossen wird, bis er einigermaßen dünnflüssig geworden. Das bei der Destillation übergehende Chlorkakodyl wird mit Kalk und Chlorcalcium behandelt und rektifiziert. Man erhält so eine sehr große Ausbeute an reinem Chlorkakodyl.

§ 2. Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Kakodylsäure.

Die Kakodylsäure, deren empirische Zusammensetzung $As\Theta_2H_7\Theta_2$ ist, wurde von Gerhardt in seinem Lehrbuche der Essigsäure analog betrachtet, indem er ihr die Formel $\left.\begin{matrix}As(\Theta H_3)_2\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ gab.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, behandelte man die Säure mit Fünffachchlorphosphor, da diese Reaktion die Bildung eines sauerstoffhaltigen Chlorids oder eines Anhydrids veranlassen mußte, wenn die Kakodylsäure wirklich der Essigsäure entsprechend zusammengesetzt ist. Die Reaktion ging sehr heftig von statten, es entwichen Ströme von Salzsäure und es blieb eine Flüssigkeit zurück, die bei der Destillation Phosphoroxychlorid, Chlorarsen und eine chlor- und arsenhaltende organische Substanz ergab. Dieses Auftreten von Chlorarsen bewies hinreichend, daß die Reaktion nicht glatt verlaufen und eine tiefergehende Zerstörung eingetreten war. Versuche, durch äußere Abkühlung die Einwirkung zu mäßigen, führten nicht zum Ziele, da an den Berührungsstellen der beiden Substanzen doch immer bedeutende Wärme entwickelt wurde. Um dieses zu vermeiden, nahm man endlich die Einwirkung unter wasserfreiem Äther vor, da hier die Temperatur nicht viel über den Siedepunkt desselben steigen konnte. Der Erfolg war vollkommen. Trägt man nämlich zu Chlorphosphor, der sich unter Äther befindet, gepulverte Kakodylsäure in kleinen Portionen ein, so findet eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Salzsäure statt, die man aber durch Eintauchen in kaltes Wasser beliebig regulieren kann, und nach kurzer Zeit fangen kleine Kristallblättchen an sich abzusetzen, deren Menge fortwährend zunimmt, bis aller Chlorphosphor verschwunden ist. Die Kristalle werden dann mit wasserfreiem Äther gewaschen und in demselben aufgelöst. Beim Verdunsten, wobei der Zutritt von Feuch-

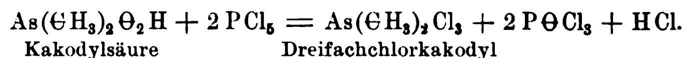
tigkeit aufs Sorgfältigste vermieden werden muß, scheidet sich die Substanz in ziemlich langen, farblosen Säulen aus.

Die Analyse dieser Kristalle hat mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen, da sie sich sehr leicht von selbst zersetzen und oft sogar in zugeschmolzenen Glasröhren von einem Tage zum anderen flüssig werden, wonach beim Öffnen des Gefäßes eine große Menge Gas mit fast explosionsartiger Heftigkeit entweicht. Man mußte daher zu jedem Versuche die Substanz von neuem darstellen und so rasch wie möglich operieren, ohne jedoch dadurch zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen. Die Chlorbestimmung wurde durch Auflösen in Wasser und direktes Fällen mit salpetersaurem Silber ausgeführt, die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei. Man muß hierzu aber ein sehr langes Rohr anwenden, da die Substanz beim Erwärmen aufschwillt und viel Gas entwickelt und man sie nicht ohne Verlust mischen kann. Am zweckmäßigsten habe ich es gefunden, die Verbrennungsröhre mit abwechselnden Lagen von chromsaurem Blei und gekörntem Kupferoxyd anzufüllen.

I.	0,6547 g	Substanz	gaben	1,2539 g	Chlorsilber.			
II.	0,7169 „	„	„	1,3736 „	„			
III.	0,4157 „	„	„	0,8213 „	„			
IV.	0,8877 „	„	„	1,7753 „	„			
V.	0,6847 „	„	„	0,2544 „	Kohlensäure	und	0,1597 g	Wasser.
VI.	0,6098 „	„	„	0,2167 „	„	„	0,1416 „	„
VII.	0,7325 „	„	„	0,2667 „	„	„	0,1728 „	„
VIII.	0,9811 „	„	„	0,3588 „	„	„	0,2255 „	„
IX.	0,6978 „	„	„	0,2700 „	„	„	0,1928 „	„
X.	0,4236 „	„	„	0,1694 „	„	„	0,1225 „	„
XI.	0,7606 „	„	„	0,3197 „	„	„	0,2085 „	„

	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
2 Є	11,35	—	—	—	—	9,46	9,70	9,92	9,98	10,55	10,91	11,46
8 H	2,84	—	—	—	—	2,59	2,58	2,62	2,55	3,07	3,21	3,05
3 Cl	50,35	47,35	47,37	48,87	49,45	—	—	—	—	—	—	—
As	35,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen sind in der Reihenfolge aufgeführt, in der sie gemacht worden sind, und man sieht, wie die Zahlen sich immer mehr und mehr den für das Dreifachchlorkakodyl berechneten nähern. Dies hat darin seinen Grund, daß man bei der Arbeit schneller zu operieren lernte, worauf bei der leichten Zersetzbarkeit der Substanz alles ankommt. Wenn nach den eben angeführten Daten die Zusammensetzung des Körpers noch zweifelhaft bleiben könnte, so ist sie doch durch weiter unten anzuführende Ergebnisse so vollkommen bestätigt worden, daß die Reaktion folgendermaßen aufgefaßt werden muß:



$$As(ЄH_3)_2Θ_2H + 2\,PCl_5 = As(ЄH_3)_2Cl_3 + 2\,PΘCl_3 + HCl.$$

Kakodylsäure — Dreifachchlorkakodyl

Das Phosphoroxychlorid wirkt übrigens auch auf die Kakodylsäure ein. Bringt man die beiden Substanzen zusammen, so tritt eine lebhafte

Reaktion ein, die aber auch bei Gegenwart von Äther nicht so glatt ist, wie die mit Fünffachchlorphosphor. Kristalle, die sich hierbei in geringer und wechselnder Menge ausschieden, zeigten einen Chlorgehalt von 48,3 Proz., waren also mit der vorigen Substanz identisch.

§ 3. Verhalten des Chlors zu Einfachchlorkakodyl.

Wenn die aus Kakodylsäure erhaltenen Kristalle wirklich Dreifachchlorkakodyl waren, so mußte man voraussichtlich durch Einwirkung von Chlor auf Einfachchlorkakodyl dieselbe Substanz erhalten. Bringt man nun Chlorkakodyl direkt mit Chlorgas in Berührung, so entzündet es sich, wie schon Bunsen bemerkt hat, und wird vollständig zerstört. Mischt man dasselbe aber mit Schwefelkohlenstoff und leitet Chlor auf die Oberfläche der kalt gehaltenen Flüssigkeit, so scheidet sich bald eine große Menge von Kristallblättchen ab, die durch Abspülen mit Schwefelkohlenstoff rein erhalten werden können. Diese Kristalle sind identisch mit der aus Kakodylsäure erhaltenen Substanz, aber sie unterscheiden sich von dieser durch eine größere Beständigkeit. Man konnte dieselben bei Mittelwärme lange Zeit aufbewahren, ohne daß sie sich zersetzten, und die Analyse ergab denn auch vollständig mit der Berechnung stimmende Zahlen. Der geringe Verlust an Chlor ist wohl derselben Ursache zuzuschreiben, die bei der Analyse des Fünffachchlorphosphors den gefundenen Chlorgehalt immer etwas erniedrigt.

I. 0,5081 g Substanz gaben 1,0127 g Chlorsilber.
II. 0,2211 „ „ „ 0,4439 „ „
III. 0,4102 „ „ „ 0,1713 „ Kohlensäure und 0,1094 g Wasser.

	Berechnet	I	II	III
2 C	11,35	—	—	11,39
6 H	2,84	—	—	2,96
3 Cl	50,35	49,3	49,7	—
As	35,5	—	—	—

Nach diesen Ergebnissen der Analyse und der Entstehung der Substanz durch direkte Addition von Chlor zu Chlorkakodyl kann es nun nicht mehr zweifelhaft erscheinen, daß ihr die Zusammensetzung $AsC_2H_6Cl_3$ zukommt und sie also Dreifachchlorkakodyl ist.

§ 4. Dreifachchlorkakodyl.

Das Dreifachchlorkakodyl ist ohne Zersetzung in wasserfreiem Äther löslich und scheidet sich beim schnellen Erkalten einer warm gesättigten Lösung in Blättchen, bei langsamer Abkühlung oder Verdunstung in schön ausgebildeten, wasserhellen Säulen aus, die aber unter der Luftpumpe in der Regel bald matt werden. In Schwefelkohlenstoff ist es weniger löslich und kristallisiert beim langsamen Verdunsten in großen Blättern aus. Mit wasserfreiem Alkohol in Berührung gebracht, zersetzt es sich und zerfließt unter schwacher Temperaturerhöhung zu

einem Sirup, der beim Verdunsten große Kristalle hinterläßt. Die Analyse derselben stimmte mit der Zusammensetzung des von Bunsen entdeckten basischen Kakodylsuperchlorids, wonach die Zersetzung folgendermaßen vor sich gegangen sein muß:



$$\mathrm{As(\text{Ꞓ}H_3)_2Cl_3 + 2\,\text{Ꞓ}_2H_6\Theta = As(\text{Ꞓ}H_3)_2\Theta_2H_2Cl + 2\,\text{Ꞓ}_2H_5Cl.}$$

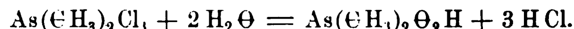
Dreifachchlorkakodyl Basisches Kakodylsuperchlorid

Beim Verdunsten dieser alkoholischen Lösung verflüchtigt sich eine Substanz, die die Schleimhäute aufs Furchtbarste angreift, über deren Entstehung man sich aber keine Rechenschaft geben kann, wenn man nicht ein nebenher stattfindendes Zerfallen des Dreifachchlorkakodyls annimmt, wie wir es weiter unten noch ausführlicher besprechen werden. An feuchter Luft raucht das Dreifachchlorkakodyl und verwandelt sich unter Entwickelung von Salzsäure in basisches Kakodylsuperchlorid. Läßt man eine ätherische Lösung an der Luft stehen, so scheiden sich bald lange Nadeln aus, die man auch sogleich durch Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol hervorbringen kann. Bei Zutritt von mehr Feuchtigkeit zerfließen diese wieder und geben dann beim Verdunsten in trockener Luft große Kristalle. Alle diese Zersetzungsprodukte des Dreifachchlorkakodyls sind basisches Kakodylsuperchlorid, wie folgende Zahlen beweisen:

I. Durch Zusatz von Alkohol zu einer ätherischen Lösung von Dreifachchlorkakodyl erhaltene Nadeln: 0,1470 g gaben 0,1230 g Chlorsilber.
II. Dieselbe Substanz: 0,3818 g gaben 0,3178 g Chlorsilber.
III. Dreifachchlorkakodyl in Alkohol gelöst und verdunstet: 0,3094 g gaben 0,2497 g Chlorsilber.
IV. Große Kristalle, beim langsamen Verdunsten der zerflossenen Nadeln (I.) erhalten: 0,1290 g gaben 0,1096 g Chlorsilber.
V. Dreifachchlorkakodyl aus Chlorkakodyl dargestellt und mit absolutem Alkohol eingetrocknet: 0,2155 g gaben 0,1830 g Chlorsilber.
VI. Dieselbe Substanz: 0,4045 g gaben 0,2010 g Kohlensäure und 0,1709 g Wasser.

	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI
2 Ꞓ	13,75	—	—	—	—	—	13,55
8 H	4,58	—	—	—	—	—	4,69
1 Cl	20,34	20,7	20,6	20,0	21,0	20,9	—
1 As	—	—	—	—	—	—	—
2 Θ	—	—	—	—	—	—	—

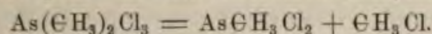
In Wasser löst sich das Dreifachchlorkakodyl unter ziemlich starker Erwärmung und die Lösung enthält weiter nichts als Kakodylsäure und HCl:



$$\mathrm{As(\text{Ꞓ}H_3)_2Cl_3 + 2\,H_2\Theta = As(\text{Ꞓ}H_3)_2\Theta_2H + 3\,HCl.}$$

Die ätherische Lösung greift Quecksilberoxyd nicht an, aber bei Alkoholzusatz findet lebhafte Einwirkung statt und es scheidet sich ein chlor- und quecksilberhaltiges Öl aus, das in Alkohol löslich ist und durch Äther gefällt wird. Bei Zusatz von noch mehr Quecksilberoxyd erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von Sublimat und einer Ver-

bindung desselben mit Kakodylsäure, die schon von Bunsen beschrieben worden ist. Silberoxyd wirkt ebenfalls nicht auf die ätherische Lösung. Die Unbeständigkeit des Dreifachchlorkakodyls, das aus Kakodylsäure dargestellt worden, findet sich bei dem aus Einfachchlorkakodyl erhaltenen Produkt in viel geringerem Grade, und es hielt sich ein solches Präparat den ganzen Winter hindurch ohne Zersetzung und wurde erst bei eintretender Frühlingswärme flüssig. Bei 40 bis 50° wird es jedoch auch sogleich unter starkem Aufschäumen in eine Flüssigkeit verwandelt. Das hierbei entweichende Gas brennt mit einer grüngesäumten Flamme, bildet mit Wasser in der Nähe des Gefrierpunktes ein Hydrat und verhält sich überhaupt genau so wie Methylchlorür, das von Bunsen auch schon als Zersetzungsprodukt des basischen Kakodylsuperchlorids beobachtet und untersucht worden ist. Die zurückbleibende Flüssigkeit muß, wenn die Reaktion glatt verlaufen, Arsenmonomethylbichlorid sein:



$$As(\Theta H_3)_2 Cl_3 = As\Theta H_3 Cl_2 + \Theta H_3 Cl.$$

Wir kommen hierauf noch ausführlicher zurück.

§ 5. Die Konstitution der Kakodylsäure.

Die Entstehung des Dreifachchlorkakodyls aus der Kakodylsäure macht es nun möglich, über die Natur der letzteren sich Aufschluß zu verschaffen. Bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf organische Säuren wird nämlich unter gewöhnlichen Verhältnissen immer nur der typische Sauerstoff vertreten, nie dagegen der im Radikal befindliche. Man sieht daher, daß die Kakodylsäure in der Reaktion mit Fünffachchlorphosphor sich so verhält, als enthielte sie kein sauerstoffhaltiges Radikal, sondern als solches das Kakodyl selbst, das in der Säure dann dieselbe Rolle spielt, wie die Gruppe PO_2 in der Metaphosphorsäure [1]. Die rationelle Formel der Kakodylsäure wäre demnach $\left.\begin{matrix}As(\Theta H_3)_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$, d. h. sie gehört dem Typus $2\,H_2\Theta$ an, in dem 3 H durch das dreiatomig gewordene Radikal Kakodyl vertreten sind. Dem Dreifachchlorkakodyl würde dann das Phosphoroxychlorid entsprechen. Für diese Betrachtungsweise liefert übrigens die Entstehung des basischen Kakodylsuperchlorids aus dem Dreifachchlorkakodyl eine bemerkenswerte Stütze. Wenn man nämlich das Dreifachchlorkakodyl als dem Typus 3 HCl angehörig betrachtet, indem 3 H durch Kakodyl vertreten sind, so erscheint das basische Kakodylsuperchlorid als dem intermediären Typus $2\,H_2\Theta + HCl$ angehörig und bildet so die erste Übergangsstufe von dem Typus der Kakodylsäure zu dem des Dreifachchlorkakodyls. Und es ist dies nicht bloß eine theoretische Spekulation: das basische Kakodylsuperchlorid ist wirklich ein Zwischenglied zwischen der Säure und dem Trichlorid; es entsteht, wie wir oben gesehen haben, in der

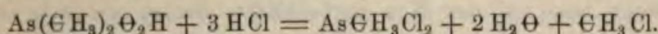
[1] Odling, Quarterly Journ. 7, 11.

Tat zuerst aus dem Dreifachchlorkakodyl und geht dann nur durch Wegnahme der Chlorwasserstoffsäure in die Säure über. Und andererseits kann ebensogut das Dreifachchlorkakodyl aus der Säure wie aus dem basischen Kakodylsuperchlorid erhalten werden, und letzteres entsteht durch direkte Addition von Chlorwasserstoffsäure zu Kakodylsäure. Solche intermediäre Verbindungen dreiatomiger Radikale sind übrigens schon mehrere bekannt. Berthelot hat bekanntlich aus dem Glycerin durch Addition von 1, 2, 3 Molekülen Chlorwasserstoffsäure und Austritt ebensovieler Moleküle Wasser eine Reihe von Substanzen erhalten, die aufeinanderfolgende Übergangsstufen zwischen jenem und dem Endprodukte, dem Trichlorhydrin, bilden. Das Trichlorhydrin entspricht völlig dem Dreifachchlorkakodyl; das Glycerin unterscheidet sich jedoch dadurch von der Kakodylsäure, daß in jenem drei Moleküle Wasser anstatt zweier durch das dreiatomige Radikal $\Theta_3 H_5$ zusammengehalten werden. Sie verhalten sich also ähnlich zueinander, wie die Metaphosphorsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure, die auch auf den Typus „drei Wasser" bezogen werden muß. Das eigentlich entsprechende Glied für die Kakodylsäure in der Reihe der Verbindungen des dreiatomigen Radikals $\Theta_3 H_5$ ist die Propionsäure, wenn man diese als Abkömmling des Propionitrils betrachtet. Das Monochlorhydrin ist dem basischen Kakodylsuperchlorid vollständig analog zusammengesetzt, da bei der Bildung der letzteren kein Wasser ausgeschieden wird, wie es bei jenem geschieht.

Typus			
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Glycerin	—	$\left.\begin{matrix}P\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Phosphorsäure
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Propionsäure	$\left.\begin{matrix}As(\Theta H_3)_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Kakodylsäure	$\left.\begin{matrix}P\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Metaphosphorsäure
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ HCl $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\begin{matrix}\Theta_3 H_5\\H_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\Cl\end{matrix}\right.$ Monochlorhydrin	$\begin{matrix}As(\Theta H_3)_2\\H_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\Cl\end{matrix}\right.$ Basisches Kakodylsuperchlorid	—
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ HCl HCl	$\begin{matrix}\Theta_3 H_5\\H\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta\\Cl_2\end{matrix}\right.$ Dichlorhydrin	—	—
HCl HCl HCl	$\Theta_3 H_5, Cl_3$ Trichlorhydrin	$As(\Theta H_3)_2, Cl_3$ Dreifachchlorkakodyl	$P\Theta, Cl_3$ Phosphoroxychlorid.

Es war nun von Interesse, zu versuchen, ob das in der Kakodylreihe fehlende, dem Dichlorhydrin entsprechende Glied existiere. Zu

diesem Zwecke wurde ein Strom von trockener Chlorwasserstoffsäure längere Zeit über Kakodylsäure geleitet. Das zuerst gebildete basische Kakodylsuperchlorid verflüssigt sich dabei unter ziemlich starker Wärmeentwickelung und es wird Wasser abgeschieden, wie schon Bunsen bemerkt hat. Aber es findet zu gleicher Zeit auch ein Entweichen von Methylchlorür statt, das anhält, bis ölige Tropfen sich aus der Flüssigkeit auszuscheiden beginnen. Als die ganze Masse nun im Chlorwasserstoffstrome überdestilliert wurde, so blieb nichts zurück, und das Destillat bestand nur aus Wasser und einer darin ziemlich schwer löslichen Flüssigkeit von höherem spezifischem Gewicht. Diese letztere wurde mit Kalk von der Salzsäure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Analyse zeigte die Zusammensetzung des Arsenmonomethylbichlorids, das wir schon als Zersetzungsprodukt des Dreifachchlorkakodyls in der Wärme kennen gelernt haben:



$$\mathrm{As(CH_3)_2O_2H + 3\,HCl = AsCH_3Cl_2 + 2\,H_2O + CH_3Cl.}$$

§ 6. **Arsenmonomethylbichlorid.**

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Produkt ist eine farblose, schwere, aber doch leicht bewegliche Flüssigkeit, die ein starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Der Siedepunkt liegt bei 133°, fällt also sonderbarerweise mit dem des Chlorarsens zusammen. Sonst ist das Bichlorid aber in jeder Beziehung vom Chlorarsen verschieden. Es raucht nicht an der Luft, zersetzt sich nicht mit Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, und gibt mit Schwefelwasserstoff einen weißen Niederschlag. Die Dämpfe dieser Substanz greifen die Schleimhäute auf eine entsetzliche Weise an; riecht man an derselben, so schwellen die Augen, die Nase und das ganze Gesicht an, und man empfindet einen ganz eigentümlich bohrenden und sich bis in den Schlund hinabziehenden Schmerz. Wahrscheinlich war dieser Körper auch bei der Zersetzung des Dreifachchlorkakodyls durch Alkohol (§ 4) entstanden, und ich vermutete, daß auch das von Bunsen kakodylsaures Kakodylchlorid genannte Destillationsprodukt des basischen Kakodylsuperchlorids demselben Stoffe seine furchtbare Wirkung auf den Organismus verdankt. Die Analyse, die Bunsen von diesem Körper angestellt hat, stimmt ziemlich genau mit einem Gemisch von Kakodyloxyd und Arsenmonomethylbichlorid, und ich destillierte deshalb das basische Kakodylsuperchlorid mit wasserfreier Phosphorsäure, um das Kakodyloxyd zurückzuhalten. In der Tat zeigte sich die übergegangene Flüssigkeit bei der Analyse als ziemlich reines Bichlorid. Diese Reaktion ist übrigens nicht so glatt, wie die Bildung des Bichlorides aus Kakodylsäure und Salzsäure und liefert immer nur eine verhältnismäßig geringe Menge Produkt.

I. Destillationsprodukt des Dreifachchlorkakodyls: 0,7258 g Substanz gaben 0,1956 g Kohlensäure und 0,1287 g Wasser.

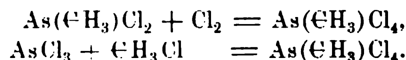
II. **Dasselbe: 0,5161 g Substanz gaben 0,1365 g Kohlensäure und 0,0885 g Wasser.**
III. **Dasselbe: 0,7892 g Substanz gaben 1,3932 g Chlorsilber.**
IV. „ 0,2868 „ „ „ 0,5057 „ „
V. **Basisches Kakodylsuperchlorid mit wasserfreier Phosphorsäure destilliert: 0,2717 g Substanz gaben 0,4698 g Chlorsilber.**
VI. **Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Kakodylsäure: 0,4163 g Substanz gaben 0,7419 g Chlorsilber.**

	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI
1 C	7,45	7,35	7,21	—	—	—	—
3 H	1,86	1,97	1,90	—	—	—	—
2 Cl	44,1	—	—	43,6	43,6	42,8	44,06
1 As	46,6	—	—	—	—	—	—

§ 7. Arsenmonomethyltetrachlorid.

Wenn man auf den Weg zurückblickt, der es gestattet, in dem Chlorkakodyl ein Methyl durch Chlor zu ersetzen, so muß es auch wahrscheinlich erscheinen, auf dieselbe Weise von dem Arsenmonomethylbichlorid zu dem Chlorarsen zu gelangen. Es wurde daher wieder Chlor über ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und dem Bichlorid geleitet und dasselbe durch eine Kältemischung auf einer Temperatur von — 10° erhalten. Bald schieden sich auch wirklich große Kristalle aus, aber es war nicht möglich, dieselben aus der Flüssigkeit zu nehmen, da sie sich unter Gasentwickelung zersetzten, sobald die Temperatur sich dem Gefrierpunkte näherte.

Nach dem Verhalten des Chlorkakodyls kann jedoch kein Zweifel über die Natur dieser ephemeren Verbindung sein, und das Zerfallen derselben beweist vollkommen, daß sie nichts anderes als Arsenmonomethyltetrachlorid ist. Das Gas nämlich, welches bei der Zersetzung entweicht, ist Chlormethyl und die zurückbleibende Flüssigkeit Chlorarsen. Die Bildung und Zersetzung unserer Substanz findet demnach folgendermaßen statt:



$$As(CH_3)Cl_2 + Cl_2 = As(CH_3)Cl_4,$$
$$AsCl_3 + CH_3Cl = As(CH_3)Cl_4.$$

§ 8. Verhalten des Broms zu Chlorkakodyl.

Ganz ähnlich wie das Chlor wirkt das Brom auf das Chlorkakodyl ein. Bringt man nämlich Brom zu einer Mischung von Chlorkakodyl und Schwefelkohlenstoff, so fällt unter Erwärmung ein gelber kristallinischer Körper nieder, der offenbar nichts anderes ist als $As(CH_3)_2ClBr_2$, Kakodylchlorobromid. Diese Substanz scheint noch unbeständiger zu sein wie das Dreifachchlorkakodyl und zerfällt mit großer Leichtigkeit in eine Flüssigkeit und ein Gas.

Dieses letztere wurde über glühenden Kalk geleitet und eine relative Chlor- und Brombestimmung mit diesem vorgenommen. 0,1791 g

Chlorsilber wurden erhalten aus 0,2328 g Brom- und Chlorsilber. Dies entspricht einem Gehalt von 97,4 Proz. Bromsilber, das Gas war also reines Methylbromür. Hiernach mußte die Flüssigkeit die Zusammensetzung $As(CH_3)ClBr$ haben, es scheint aber, als ob ein solches Chlorobromid nicht existierte, sondern sich in die Chlor- und Bromverbindung spaltet. Bei der Destillation stieg nämlich das Thermometer von 130 bis 180°, von dem Siedepunkte des Arsenmonomethylchlorids bis etwa zu dem einer entsprechenden Bromverbindung. Brom wirkt mit großer Heftigkeit auf das flüssige Produkt; es entweicht ein Gas, das wahrscheinlich Methylbromür ist, und es bleibt nur eine dem Chlorarsen entsprechende Flüssigkeit zurück. Bei der Destillation derselben geht zuletzt fast reines Bromarsen über, was auch für die vorhin erwähnte Spaltung in Chlor- und Bromverbindungen spricht. Ich habe diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt, weil die merkwürdige Übereinstimmung des Siedepunktes zwischen dem Chlorarsen und dem Arsenmonomethylchlorid eine Trennung dieser Substanzen durch Destillation, dem einzigen hier möglichen Wege der Untersuchung, unmöglich macht.

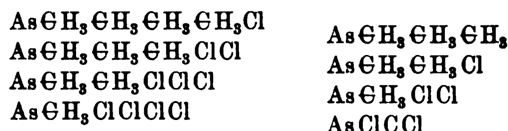
§ 9. Beziehungen der Arsenmethylverbindungen zueinander [1]).

Dieselbe Reihenfolge von Reaktionen, die uns von dem Chlorkakodyl bis zum Chlorarsen herab geleitet hat, läßt sich nun auch vom Chlorkakodyl bis zu der am meisten Methyl enthaltenden Verbindung, dem Arsentetramethyliumchlorid, hinauf verfolgen.

Bei der Destillation der Produkte, die durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium erhalten worden waren, bemerkte Landolt [2]) das gleichzeitige Übergehen von Jodäthyl und Arsentriäthyl, die sich erst nach einiger Zeit zu Arsentetraäthyliumjodid vereinigten. Dies beruht offenbar auf einem ähnlichen Zerfallen und Wiederzusammentreten, wie man es bei der Destillation des Tetraäthylammoniumjodids beobachtet. Cahours und Riche [3]) fanden bei den Methylverbindungen entsprechende Resultate. Landolt stellte ferner auch die Brom- und Jodverbindung des Arsentriäthyls dar. Die Chlorverbindung, die dieser Chemiker nicht erhielt, würde sich wahrscheinlich durch Einwirken von Chlor auf eine Mischung von Arsentriäthyl und Schwefelkohlenstoff hervorbringen lassen. Über das Verhalten dieser letzteren Substanzen in der Wärme weiß man nur, daß sie sich beim Erhitzen zersetzen; es muß daher dahingestellt bleiben, ob das Arsentrimethyl in Methylchlorür und Chlorkakodyl zerfällt. Mit Ausnahme dieser einen noch nicht nachgewiesenen Reaktion ist es also möglich, durch denselben Prozeß, nämlich die Addition eines Chlormoleküls und den Austritt von Methylchlorür, in dem Arsentetramethyliumchlorid ein Methyl nach dem andern durch Chlor zu ersetzen.

---

[1]) Vgl. Lieb. Ann. **105**, 269 und 270. — [2]) Lieb. Ann. **89**, 301. — [3]) Compt. rend. **39**, 541.



$As\,ƟH_3\,ƟH_3\,ƟH_3\,ƟH_3Cl$
$As\,ƟH_3\,ƟH_3\,ƟH_3\,ClCl$
$As\,ƟH_3\,ƟH_3\,ClClCl$
$As\,ƟH_3\,ClClClCl$

$As\,ƟH_3\,ƟH_3\,ƟH_3$
$As\,ƟH_3\,ƟH_3\,Cl$
$As\,ƟH_3\,ClCl$
$As\,ClCCl$

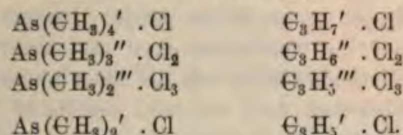
Auch bei den anderen dem Arsen nahestehenden Elementen, dem Phosphor, Antimon, Wismut und Stickstoff, lassen sich, wenn auch jetzt nur unvollkommen, entsprechende Beziehungen verfolgen, worüber ich auf die vorläufige Mitteilung verweise, die über diesen Gegenstand gemacht worden [1]).

Dem näheren Studium der dem ölbildenden Gase entsprechenden Reihen verdanken wir die größten Fortschritte der neueren Chemie [2]). Die Entdeckung des Glykols, die genauere Erforschung der Natur des Glycerins sind durch Glieder derselben veranlaßt worden, und sie bilden sogar nach der Ansicht vieler Chemiker den Grundstock für eine rationelle Systematik aller Kohlenstoffverbindungen. Durch Einwirkung dieser chlorhaltigen Substanzen auf Körper von anderem Typus und kontrastierenden Eigenschaften ist man nämlich imstande gewesen, den mit dem Chlor verbundenen Rest in die verschiedenartigsten Gruppen einzuführen, und man hat dabei die Beobachtung gemacht, daß diese Reste in ihren neuen Verhältnissen genau so viel Atome Wasserstoff zu vertreten imstande sind, wie sie vorher Chlor gebunden hatten. Und man hat so die Reihen abgeleiteter Verbindungen nach gemeinsamen Bestandteilen gruppieren können, deren gegenseitige Beziehungen eben durch die Stammreihe ausgedrückt sind. Ich erinnere z. B. an die Reihe des Propyls. Das Propylchlorid $Ɵ_3H_7Cl$ enthält das Propyl mit einem Chlor verbunden, und es vertritt in der Tat auch in den daraus abgeleiteten Verbindungen, z. B. Propylalkohol, nur 1 Atom Wasserstoff. Das folgende Glied $Ɵ_3H_6Cl_2$ liefert das zweiatomige Radikal $Ɵ_3H_6$, den im Propylglykol enthaltenen Kohlenwasserstoff, und durch weitere Vertretung eines Wasserstoffs durch Chlor entsteht das Trichlorhydrin, in dem das dreibasische Radikal des Glycerins $Ɵ_3H_5$ enthalten ist. Dieser Kohlenwasserstoff tritt in dem Allylchlorid $Ɵ_3H_5Cl$ auch noch mit nur einem Atom Chlor verbunden auf und bildet den Ausgangspunkt für die Allylverbindungen.

Ganz dieselben Beziehungen lassen sich nun auch in unserer Arsenreihe verfolgen. Der Rest des Arsentetramethyliumchlorids vertritt in dem Oxydhydrat einen Wasserstoff, das Arsentrimethyl ist zweibasisch, das Kakodyl verhält sich in den einfachen Verbindungen des-

[1]) Lieb. Ann. 105, 271. In bezug hierauf bemerke ich noch, daß Strecker inzwischen, S. 306 desselben Bandes, den experimentellen Nachweis für die Unrichtigkeit der Ansichten Mercks über die Stibäthylverbindungen geliefert hat, wodurch die an der angezogenen Stelle ausgesprochene Vermutung bestätigt wird. — [2]) Die folgenden Betrachtungen sind schon in dem eben angeführten Aufsatze S. 275 in kurzem mitgeteilt worden.

selben wie ein einatomiges Radikal, in der Kakodylsäure ist es dagegen, wie wir oben gezeigt haben, dreibasisch, und wir haben hier zwei ebenso nebeneinander laufende Reihen wie beim Allyl und Glycerin.



$As(\Theta H_3)_4{}' . Cl$	$\Theta_3 H_7{}' . Cl$
$As(\Theta H_3)_3{}'' . Cl_2$	$\Theta_3 H_6{}'' . Cl_2$
$As(\Theta H_3)_2{}''' . Cl_3$	$\Theta_3 H_5{}''' . Cl_3$
$As(\Theta H_3)_2{}' . Cl$	$\Theta_3 H_5{}' . Cl.$

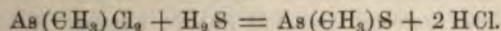
Um diese Parallele vollständig zu machen, fehlt nur noch der Nachweis, daß die Verbindungen, die sich vom Arsenmonomethylchlorid ableiten, ein zweiatomiges Radikal besitzen, und daß Körper existieren, die einen Zusammenhang zeigen mit dem vieratomigen Rest des Arsenmonomethyltetrachlorids. Das Folgende ist dazu bestimmt, diesen Nachweis zu liefern.

§ 10. Arsenmonomethylverbindungen.

Zur Darstellung des Arsenmonomethylchlorids, das den Ausgangspunkt für alle anderen Verbindungen liefert und dessen Bildung und Eigenschaften schon im § 6 besprochen sind, eignet sich vorzüglich die aus Kakodylsäure. Wenn man so verfährt, wie es gegen Ende des § 5 beschrieben worden und dabei die Salzsäure nicht spart, so erhält man das Produkt gleich von solcher Reinheit, daß man es ohne weitere Destillation verarbeiten kann. Die Chlorwasserstoffsäure von 4 Tln. Kochsalz reicht für 1 Tl. Kakodylsäure aus, wenigstens bei einigermaßen bedeutenderen Mengen.

Arsenmonomethylsulfid.

Leitet man Schwefelwasserstoff zu Arsenmonomethylchlorid, das sich unter Wasser befindet, so scheidet sich ohne den geringsten Absatz von Schwefel eine farblose, halbflüssige und zähe Masse aus, die nach einiger Zeit erstarrt und das Arsenmonomethylsulfid darstellt. Im Wasser ist nichts enthalten als Chlorwasserstoffsäure und die Reaktion hat demnach folgendermaßen stattgefunden:



$$As(\Theta H_3)Cl_2 + H_2S = As(\Theta H_3)S + 2\,HCl.$$

Man löst nun die ausgeschiedene Substanz in einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, aus der sie sich beim schnellen Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs in glänzenden Blättchen, oder beim langsamen in kleinen Säulen abscheidet. Sollte durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs an der Luft etwas Schwefel beigemengt sein, so kann man auch mit reinem, bis zum Kochen erhitztem Alkohol ausziehen, wo dann beim Erkalten das Sulfid sich ebenfalls in Blättchen abscheidet. Das letztere Verfahren erfordert jedoch ziemlich große Mengen von Alkohol, da das Sulfid in diesem nicht sehr löslich ist.

Die Verbrennung des Sulfids geschah mit chromsaurem Blei und

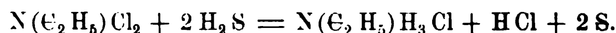
vorgelegtem Kalirohr, wie überhaupt bei allen noch mitzuteilenden Analysen, und es ist diesem Umstande zuzuschreiben, wenn der Kohlenstoffgehalt durchgängig etwas höher gefunden worden ist, als es ohne diese Vorsichtsmaßregel zu geschehen pflegt. Die Schwefelbestimmung wurde nach **Russel** mit Quecksilberoxyd und Soda ausgeführt und bietet nach dieser Methode ebenso wie die Arsenikbestimmung nicht die geringsten Schwierigkeiten dar, während das Sulfid mit chlorsaurem Kali selbst bei bedeutendem Sodazusatz leicht Anlaß zu furchtbaren Explosionen gibt. Zur Ermittelung des Arsenikgehaltes wurde das arsensaure Natron zuerst mit schwefliger Säure behandelt, dann das gelöste Quecksilber durch Schwefelammonium entfernt und schließlich die auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene arsensaure Ammoniak-Magnesia im Wasserbade bei 100° getrocknet.

I. 0,4673 g Substanz gaben 0,1715 g Kohlensäure und 0,1081 g Wasser.
II. 0,1358 g „ „ 0,2700 g schwefelsauren Baryt und 0,2214 g arsensaure Ammoniak-Magnesia.
III. 0,4767 g Substanz gaben 0,9271 g schwefelsauren Baryt und 0,7460 g arsensaure Ammoniak-Magnesia.

	Berechnet	I	II	III
1 Є	9,84	9,99	—	—
3 H	2,46	2,57	—	—
1 S	26,23	—	27,4	26,78
1 As	61,5	—	64,3	61,7

Das Arsenmonomethylsulfid, dessen Zusammensetzung $As(ЄH_3)S$ demnach ebenso durch die Analyse wie durch die Entstehung desselben bestätigt wird, ist in Wasser unlöslich, in Weingeist, Alkohol und Äther ziemlich, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Aus dem letzteren kann es nicht wohl in Kristallen erhalten werden, da es in der Regel nach dem Verdunsten in Gestalt öliger Tropfen zurückbleibt, die bei Berührung sogleich oder von selbst nach längerer Zeit erstarren. Es schmilzt in reinem, kristallisiertem Zustande bei etwa 110°, bleibt aber nach dem Erkalten oft noch lange flüssig. Das Sulfid wird beim Erhitzen zersetzt, indem sich Schwefelarsen bildet; an der Luft ist es unveränderlich und riecht schwach nach Asa foetida. Die alkoholische Lösung desselben zersetzt sich mit Silber-, Kupfer-, Blei-, Platin- und Quecksilberoxydulsalzen unter Bildung von Schwefelmetallen und gibt mit Sublimat eine weiße Trübung.

Die Bildung des Arsenmonomethylsulfids aus dem Chlorid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff schien nun auch in der Stickstoffreihe den Weg zur Darstellung einer entsprechenden Verbindung zu öffnen. Aber die Reaktion nahm hier einen anderen Verlauf. Als Schwefelwasserstoff zu Bichloräthylamin, das sich unter Wasser befand, geleitet wurde, schied sich Schwefel ab und die Flüssigkeit enthielt salzsaures Äthylamin:



$$N(Є_2H_5)Cl_2 + 2\,H_2S = N(Є_2H_5)H_3Cl + HCl + 2\,S.$$

Man sieht, der Rest des Bichloräthylamins hat sich gerade auf die entgegengesetzte Seite des Schwefelwasserstoffs geworfen, wie das Arsenmonomethyl, offenbar wohl durch die große Tendenz des Stickstoffs veranlaßt, eine Ammoniakverbindung zu erzeugen. Und es ist dies ein interessantes Beispiel, wie ein und dieselbe Reaktion bei zwei äquivalenten Elementen durch ihre Individualität modifiziert und geradezu umgekehrt werden kann.

Arsenmonomethyloxyd.

Da man das Kakodyloxyd sehr leicht durch Zersetzung des Chlorkakodyls mit Kalilauge und Destillation im Zustande höchster Reinheit erhalten kann[1]), so versuchte ich auch das Arsenmonomethyloxyd auf diesem Wege darzustellen.

Die Zersetzung des Arsenmonomethylchlorids findet unter bedeutend größerer Wärmeentwickelung statt, wie die des Chlorkakodyls. Aber bei der Destillation geht kein Öl, sondern nur Wasser über, das einen schwachen Geruch nach Kakodyl besitzt. Gegen Ende der Operation erscheinen jedoch noch einige Öltropfen, die unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln in mit Kohlensäure gefüllten Gefäßen getrocknet und gereinigt wurden. Das Resultat der Analyse zeigt, daß diese Substanz Kakodyloxyd war.

---

[1]) Ich hatte in der Erwartung, vielleicht den Alkohol des Kakodyls zu erhalten, die Zersetzung des Chlorkakodyls mit Kalihydrat untersucht. Bringt man zu Chlorkakodyl, das sich unter Wasser befindet, Kalilauge, so wird sogleich unter ziemlich starker Wärmeentwickelung Chlorkalium gefällt. Bei der Destillation geht ein Öl mit den Wasserdämpfen über, das in mit Kohlensäure gefüllten Gefäßen getrocknet und rektifiziert wurde. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,3138 g Substanz gaben 0,2472 g Kohlensäure und 0,1575 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
4 C	21,24	21,48
12 H	5,31	5,58
2 As	—	—
1 O	—	—

Es entsteht also bei dieser Reaktion nicht der Alkohol, sondern gleich das Oxyd des Kakodyls, und zwar ist dies der beste Weg, sich letzteres im Zustande höchster Reinheit zu verschaffen, da die Analyse genauer mit der Berechnung stimmt, als irgend eine bisher angestellte. Das so dargestellte Kakodyloxyd ist eine farblose, nicht an der Luft rauchende und leicht bewegliche Flüssigkeit, die einen unerträglich durchdringenden und die Augen angreifenden Geruch besitzt. Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Bunsen Parakakodyloxyd genannten und als isomer mit dem Alkarsin (dem rektifizierten Rohprodukt bei der ersten Darstellung) betrachteten Körper überein. Die Verschiedenheit dieser beiden letzteren Substanzen beruht, wie Bunsen anfangs geglaubt hatte, in der Tat auf einem Gehalt vom Radical Kakodyl im Alkarsin, der sich auch durch die Reduktion von Sublimat zu metallischem Quecksilber, selbst bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure, zu erkennen gibt, da das reine Oxyd dies zu tun nicht imstande ist.

0,3237 g Substanz gaben 0,2554 g Kohlensäure und 0,1632 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
4 Ꞓ	21,24	21,20
12 H	5,31	4,98
2 As	—	—
1 Θ	—	—

Die Entstehung einer Kakodyl- aus einer Arsenmonomethylverbindung wird weiter unten ihre Erklärung finden. Als nun versucht wurde, aus der wässerigen Flüssigkeit durch Chlorcalciumzusatz die etwa darin enthaltene Substanz auszuscheiden, erstarrte die ganze Masse.

Ich schlug daher einen anderen Weg ein. Das Chlorid wurde unter Wasser mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann noch ein Überschuß des letzteren hinzugefügt. Die hierbei entweichende Kohlensäure nimmt immer etwas Chlorid mit sich, und man muß daher diese Operation in einem Luftzuge vornehmen, wenn man sich nicht den unangenehmsten Zufällen aussetzen will.

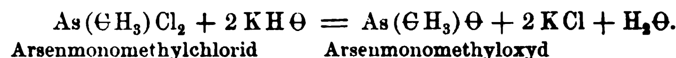
Die Masse wurde dann mit absolutem Alkohol extrahiert und dieser im Wasserbade und im Kohlensäurestrom abdestilliert. Als aller Alkohol entfernt war, bekleidete sich das Kühlrohr mit eisblumenähnlichen Kristallen und in der Retorte blieb eine ölige Flüssigkeit, die bald erstarrte. Darauf zog man den Inhalt derselben mit Schwefelkohlenstoff aus, der Chlorkalium und alle Unreinlichkeiten zurückließ.

Die vollkommen farblose Flüssigkeit setzte beim freiwilligen Verdunsten große würfelförmige Kristalle ab, die nicht regulär sind. Leider wurden diese gleich nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge matt und verwandelten sich bald in eine weiße porzellanartige Masse, so daß die Messung der Winkel unmöglich war. Diese molekulare Umänderung tritt übrigens nicht bei allen Kristallisationen ein. Es wurden oft Kristalle erhalten, die glänzend und durchsichtig blieben, aber immer so undeutlich ausgebildet waren, daß es nicht möglich war, ihre Kristallform zu erkennen. Zur Analyse wurden die zerriebenen Kristalle unter der Luftpumpe getrocknet.

I. 0,4372 g Substanz gaben 0,1858 g Kohlensäure und 0,1149 g Wasser.
II. 0,3581 g „ „ 0,6150 g arsensaure Ammoniak-Magnesia.

	Berechnet	I	II
1 Ꞓ	11,32	11,59	—
3 N	2,83	2,92	—
1 As	70,7	—	67,7
1 Θ	—	—	—

Diese Substanz ist also wirklich das Oxyd des Arsenmonomethyls und seine Entstehung ist folgendermaßen zu denken:

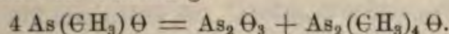


$$\mathrm{As(ꞒH_3)Cl_2 + 2\,KH\Theta = As(ꞒH_3)\Theta + 2\,KCl + H_2\Theta.}$$

Arsenmonomethylchlorid Arsenmonomethyloxyd

Das Arsenmonomethyloxyd besitzt ein sehr hohes spezifisches Gewicht, ist an der Luft unveränderlich und von starkem Geruch nach

Asa foetida. Die glänzend gebliebenen Kristalle zeigen Wachsglanz und sind leicht zerreibbar. In kaltem Wasser löst es sich langsam, aber reichlich, in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 95° und besitzt auch die Eigenschaft, nach dem Erkalten noch flüssig zu bleiben, jedoch nicht in so hohem Grade wie das Sulfid. Für sich ist es nicht unzersetzt destillierbar und die entwickelten Dämpfe explodieren mit Luft gemengt, es verflüchtigt sich aber etwas mit Wasser- und Alkoholdämpfen. Bei der Destillation mit Kalihydrat zerfällt es großenteils in arsenige Säure und Kakodyloxyd nach der Gleichung:

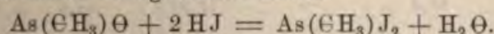


$$4\,As(CH_3)O = As_2O_3 + As_2(CH_3)_4O.$$

Die Lösung reagiert nicht auf Pflanzenfarben, jedoch scheint die Substanz eher schwach basische, als saure Eigenschaften zu besitzen, da sie keine Verbindung mit Baryt eingeht und sich leicht in Säuren löst. Das Arsenmonomethyloxyd steht offenbar allen seinen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen der arsenigen Säure und dem Kakodyloxyd, und das Weißwerden der Kristalle erinnert auch an das Verhalten der glasigen arsenigen Säure. Chlorwasserstoff fällt aus einer konzentrierten wässerigen Lösung das Chlorid in öligen Tropfen, ebenso verhält sich Bromwasserstoffsäure; Jodwasserstoffsäure erzeugt einen gelben Niederschlag von Jodid, und Schwefelwasserstoff einen weißen von Sulfid. Blausäure ist ohne Einwirkung auf das Oxyd. Von Salpetersäure, Quecksilberoxyd und Silberoxyd wird es in der Wärme leicht weiter oxydiert. Chlor, Brom und Jod geben in der Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff Niederschläge, die sich leicht von selber zersetzen. Sublimat scheint keine Verbindung damit einzugehen.

Arsenmonomethyljodid.

Man stellt das Jodid am zweckmäßigsten durch Zusatz eines Überschusses von Jodwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung des Oxyds dar, wozu man die noch Chlorkalium enthaltende unreine Lösung, welche man bei der Darstellung des letzteren erhält, mit Vorteil verwenden kann. Sollte sich ein Niederschlag gebildet haben, so setzt man noch soviel Alkohol hinzu, bis sich alles gelöst hat. Bei der freiwilligen Verdunstung scheiden sich dann zollange, glänzend gelbe Nadeln des Jodids ab, die an der Luft unveränderlich sind, sich aber mit der Zeit zu verändern scheinen. Ihre Zusammensetzung durch die Analyse festzustellen, hielt ich für unnötig, da sie aller Analogie nach nichts anderes sein können als $As(CH_3)J_2$, und die Bildung der Substanz würde demnach folgendermaßen stattgefunden haben:



$$As(CH_3)O + 2\,HJ = As(CH_3)J_2 + H_2O.$$

Das Jodid schmilzt bei etwa 25° und bleibt oft noch lange nach dem Erkalten flüssig. Es ist ohne Geruch und über 200° ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser ist es etwas löslich, in Alkohol, Äther und

Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht, weniger dagegen bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure. Chlorwasserstoff verwandelt es in Chlorid und Schwefelwasserstoff in Sulfid.

Arsenmonomethylsaurer Baryt.

Bringt man zu Arsenmonomethylchlorid, das sich unter Wasser befindet, frisch gefälltes Silberoxyd, so wird zuerst Chlorsilber gefällt und bei weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit unter Bildung von metallischem Silber veilchenblau. Man fügt dann noch so lange Silberoxyd hinzu, wie es reduziert wird, vermeidet aber sorgfältig einen einigermaßen großen Überschuß desselben. Die abfiltrierte Flüssigkeit versetzt man nun mit Barythydrat, wobei zuerst ein weißer Niederschlag entsteht, der ein Doppelsalz von Silber und Baryt zu sein scheint. Nachdem dieses durch einen Überschuß von Baryt zersetzt ist, wird derselbe durch Kohlensäure wieder entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die zurückgebliebene Masse wird mit wenig Wasser aufgenommen und durch Weingeist gefällt. Es scheidet sich hierbei das neutrale Barytsalz der Arsenmonomethylsäure aus. Bei der Darstellung dieses Salzes, das der Ausgangspunkt für alle Verbindungen der Säure ist, kann man übrigens auch die Anwendung des Silberoxyds umgehen, wenn man das Arsenmonomethyloxyd dazu benutzt. Zu diesem Zwecke wird die wässerige Lösung des letzteren (man kann auch mit Vorteil das alkoholische Destillat dazu nehmen, das bei der Darstellung des Oxydes erhalten wird und immer eine ziemlich bedeutende Menge desselben enthält) mit Quecksilberoxyd in der Wärme behandelt. Das hierbei gebildete Quecksilberoxydulsalz wird dann mit Barytwasser zersetzt, der Baryt im Überschuß durch Kohlensäure entfernt und die Flüssigkeit dann so weiter behandelt, wie es oben angegeben ist.

Das neutrale Barytsalz der Arsenmonomethylsäure wird aus der verdünnten wässerigen Lösung durch Weingeist in farblosen Nadeln ausgefällt, die 10 Äquivalent Kristallwasser enthalten. 0,3290 g derselben verloren nämlich bei 100° 0,0842 g Wasser; dies entspricht 25,6 Proz., während die Berechnung 24.7 Proz. verlangt. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde nun der Analyse unterworfen.

I. 0,8516 g Substanz gaben 0,1352 g Kohlensäure und 0,1393 g Wasser.
II. 0,4283 g „ „ 0,3560 g schwefelsauren Baryt.
III. 0,6500 g „ „ 0,5352 g „ „
IV. 0,5386 g „ bei 120° getrocknet gaben 0,4450 g schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	I	II	III	IV
1 Ɵ	4,36	4,33	—	—	—
3 H	1,09	1,82	—	—	—
2 Ba	49,8	—	48,86	48,4	48,56
1 As	—	—	—	—	—
3 O	—	—	—	—	—

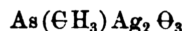
Die schlechte Übereinstimmung des gefundenen Wasserstoff- und Barytgehaltes mit der Berechnung scheint von einer teilweisen Zer-

setzung des Salzes herzurühren, da die Lösung des getrockneten Salzes immer trübe ist. Dagegen stimmt die gleich anzuführende Analyse des Silbersalzes so genau mit der Theorie, daß kein Zweifel über die Zusammensetzung der Säure stattfinden kann. Die Nadeln verwittern übrigens schon an der Luft und bilden dann eine dem Papiermaché ähnliche Masse.

Beim Abdampfen einer konzentrierten wässerigen Lösung des Salzes scheidet sich ein weißes Kristallmehl aus, das unter dem Mikroskop kleine rhombische Kriställchen zeigt. Dies ist das wasserfreie Salz, und man kann dasselbe auch durch Fällung einer konzentrierten wässerigen Lösung mit absolutem Alkohol erhalten. Bringt man den so erhaltenen Niederschlag mit dem Alkohol unter das Mikroskop, so bemerkt man, daß nach einigen Minuten die rhombischen Kristalle verschwinden und lange Spieße aus ihnen hervorwachsen, die genau dasselbe Ansehen haben, wie das Salz mit 10 Äquivalent Wasser. Diese Erscheinung beruht offenbar auf einer Wasseranziehung, die durch den Alkohol vermittelt wird. Das Barytsalz ist in Alkohol absolut unlöslich und kann so von dem kakodylsauren Baryt getrennt werden, der in demselben ziemlich leicht löslich ist.

Arsenmonomethylsaures Silberoxyd.

Vermischt man wässerige Lösungen von dem neutralen arsenmonomethylsauren Baryt und neutralem salpetersaurem Silberoxyd, so fällt das entsprechende Silbersalz in kleinen Kristallen nieder, die einen ausgezeichneten Perlmutterglanz besitzen und kein Kristallwasser enthalten. Bei 100° wird es nicht zersetzt, aber stärker erhitzt, zerfällt es unter ziemlich starker Verpuffung. Es ist an der Luft und im Lichte ziemlich beständig und schwärzt sich erst nach längerer Zeit. Die Arsenbestimmung geschah bei dieser Substanz nicht mit Quecksilberoxyd in einem Verbrennungsrohre, sondern in einem Tiegel mit salpetersaurem Kali und Soda, da der Sauerstoff ausreicht, um alles Organische zu verbrennen. Die Zusammensetzung ist nach der Formel:



$$As(\Theta H_3)Ag_2\Theta_3$$

berechnet und die Substanz im Wasserbade bei 100° getrocknet.

I. 0,4532 g Substanz gaben 0,3675 g Chlorsilber.
II. 0,8998 g „ „ 0,1130 g Kohlensäure und 0,8655 g Wasser.
III. 0,7104 g „ „ 0,3791 g arsensaure Ammoniak-Magnesia.

	Berechnet	I	II	III
1 Θ	3,39	—	3,42	—
3 H	0,85	—	0,96	—
2 Ag	61,02	61,04	—	—
1 As	21,18	—	—	21,06
3 Θ	—	—	—	—

Arsenmonomethylsäure.

Die Säure wird aus dem Barytsalze durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure gewonnen. Es ist dies nicht ganz leicht, da die Flüssigkeit milchig bleibt, wenn nicht ein kleiner Überschuß von Schwefelsäure zugegen ist. Beim Eindampfen im Wasserbade erhält man eine blätterige Masse, die Ähnlichkeit mit gefälltem salpetersaurem Harnstoff zeigt. Dieselbe wird zur Reinigung in heißem, absolutem Alkohol gelöst, wo dann beim Erkalten die Säure in großen, speerförmigen Blättern anschießt, die aus kleinen, dendritisch vereinigten Nadeln zusammengesetzt sind. Die Kristalle wurden unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt.

0,4639 g Substanz gaben 0,1493 g Kohlensäure und 0,1516 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
1 C	8,57	8,77
5 H	3,57	3,63
1 As	—	—
3 Θ	—	—

Die Kristalle enthalten demnach kein Kristallwasser und haben die Zusammensetzung:

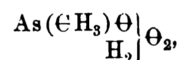


$$As(CH_3)H_2\Theta_3.$$

Da in den beschriebenen Baryt- und Silbersalzen 2 At. Metall auf 1 At. Arsenik kommen, so kann über die zweibasische Natur der Säure kein Zweifel herrschen, und es wurde daher für überflüssig gehalten, saure Salze und Doppelsalze zu untersuchen, die man übrigens leicht erhalten kann.

Die Arsenmonomethylsäure ist eine starke Säure, treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und besitzt einen rein sauren, angenehmen Geschmack. Sie ist in Wasser sehr leicht und auch in absolutem Alkohol viel leichter löslich als Kakodylsäure. Alle ihre Salze kristallisieren oder sind Niederschläge, und sie bildet auch ein Ammoniaksalz, was die Kakodylsäure bekanntlich nicht tut. An trockener Luft hält sich die freie Säure unverändert.

Das Arsenmonomethyloxyd steht in einer merkwürdigen Beziehung zu unserer Säure. Gibt man der letzteren nämlich die Formel:



$$\left.\begin{matrix} As(CH_3)\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2,$$

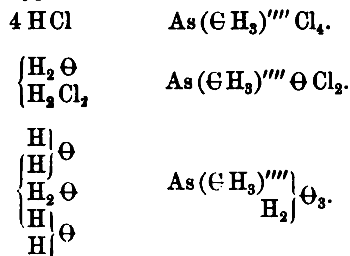
so nimmt das Oxyd ihr gegenüber dieselbe Stelle ein, wie das Kohlenoxyd der Kohlensäure. Hiernach war zu erwarten, daß das Oxyd sich ebenso wie das Kohlenoxyd zu 2 Cl addieren würde, um eine dem Phosgengas entsprechende Verbindung zu geben. Es wurde nun zu diesem Zwecke Chlor über eine Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff geleitet, und es schied sich in der Tat eine farblose, amorphe Masse aus. Die Analyse derselben war zwar unmöglich, da sie sich, noch ehe

der Schwefelkohlenstoff verdampft war, schon in Methylchlorür und eine zähe, schaumige Masse zersetzte; indessen kann doch kaum ein Zweifel darüber sein, daß sie wirklich die Zusammensetzung $As(CH_3)\Theta Cl_2$ besitzt. Die zurückbleibende zähe Substanz muß dann die Zusammensetzung $As\Theta Cl$ haben, d. h. ein Oxychlorid des Arsens sein. Aber auch dieser Körper besitzt ein ebenso vergängliches Dasein. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verrät ein fortwährendes Entweichen von Chlorarsendämpfen die beginnende Zersetzung, und bei gelinder Wärme zerfällt das Oxychlorid völlig in Chlorarsen und arsenige Säure:



$$3\,As\Theta Cl = AsCl_3 + As_2\Theta_3.$$

Die Arsenmonomethylsäure läßt sich übrigens noch von einer anderen Seite betrachten, wenn wir sie mit dem eben besprochenen, leicht zersetzbaren Oxychloride und dem Arsenmonomethyltetrachloride in Zusammenhang bringen. Wenn man nämlich das Monomethyl im Tetrachlorid als vierbasisches Radikal betrachtet, so kann man es auch mit vollem Recht in der Säure tun, die dann dem Typus „drei Wasser" angehören würde, die durch das vieratomige Monomethyl zusammengehalten werden.



Typus:	
$4\,HCl$	$As(CH_3)''''Cl_4$.
$\left\{\begin{matrix}H_2\Theta\\H_2Cl_2\end{matrix}\right.$	$As(CH_3)''''\Theta Cl_2$.
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\H_2\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}As(CH_3)''''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Es hat dies dieselbe Bewandtnis, wie mit den verschiedenen Betrachtungsweisen der Essigsäure. Ebenso wie man bei der letzteren Substanz die Annahme des einatomigen Radikals Acetyl $C_2H_3\Theta$ darauf stützt, daß durch Chlorphosphor nur die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor vertreten werden kann, und wie man andererseits aus dem Acetonitril, welches das dreibasische Radikal C_2H_3 enthält, die Essigsäure regenerieren kann, so ist es auch ebensogut möglich, aus dem Oxychlorid des Monomethyls durch Einwirkung von Wasser Arsenmonomethylsäure zu erhalten, wie aus dem Tetrachlorid.

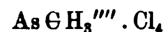
Versuche, die Schischkoff und Rosing[1]) über die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Benzoylchlorür gemacht haben, machen es übrigens wahrscheinlich, daß man auch bei den einbasischen organischen Säuren allen Sauerstoff durch Chlor zu vertreten imstande ist, so daß man also Trichloride der Kohlenwasserstoffe C_7H_5 und C_2H_3

---

[1]) Compt. rend. **46**, 367.

erhalten würde, die in unserer zweibasischen Reihe in dem Tetrachlorid ihr Analogon fänden.

Und somit hätten wir denn den Beweis geliefert, daß das Arsenmonomethyl in den Verbindungen desselben, die sich vom Bichloride ableiten, die Stelle von zwei H vertritt und daß es außerdem eine Reihe von Substanzen gibt, in denen dasselbe Radikal die doppelte Basizität besitzt.





Wir sind also in der Reihe der Arsenmethylverbindungen zwei Paaren ähnlich nebeneinander herlaufender Reihen begegnet, wie wir sie vom Allyl und Glycerin kennen, und haben in der Kakodyl- und Arsenmonomethylgruppe denselben Wechsel der Basizität des nämlichen Radikals beobachtet, der jenem Kohlenwasserstoff eigentümlich ist.

Dieses setzt uns nun in den Stand, alle Verbindungen des Arsens mit dem Methyl unter einem Gesichtspunkte aufzufassen und ihre gegenseitigen Beziehungen in folgender Weise darzustellen:

„Aus jedem Gliede der Stammreihe (der Reihe der Chloride) lassen sich einander parallel laufende Reihen von Verbindungen ableiten, die durch ein Radikal zusammengehalten werden, dessen Basizität ausgedrückt wird durch die Anzahl der Chloratome, mit denen dasselbe in der Stammreihe verbunden war."

II.

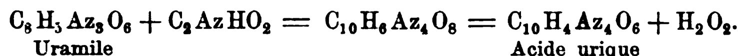
ÜBER DIE HARNSÄUREGRUPPE.

9. Avec A. Schlieper: Recherches sur le groupe urique.

(Gent; Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] 9, No. 2 [1860].)

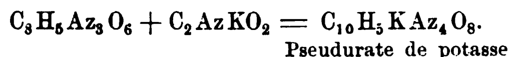
Acide Pseudurique.

Malgré le grand nombre de dérivés connus de l'acide urique, nous ne sommes pas encore suffisamment éclairés sur sa nature, et tous les efforts pour sa production artificielle ont échoué jusqu'à présent. Déjà Liebig et Woehler[1]), dans leur travail classique sur le groupe urique, ont communiqué les tentatives faites par eux pour résoudre ce problème. Ils traitaient l'uramile par les vapeurs de l'acide cyanique sans obtenir un résultat. L'uramile (l'amide de l'acide dialurique), en se combinant avec l'acide cyanique, doit donner un corps qui présente la même proportion des éléments que l'acide urique, plus deux équivalents d'eau:



$$\underset{\text{Uramile}}{C_8H_5Az_3O_6} + C_2AzHO_2 = C_{10}H_6Az_4O_8 = \underset{\text{Acide urique}}{C_{10}H_4Az_4O_6} + H_2O_2.$$

Nous avons réussi à effectuer cette réaction en traitant l'uramile par le cyanate de potasse; mais le corps obtenu n'est pas l'acide urique: c'est un acide nouveau que nous appellerons *acide pseudurique:*



$$C_8H_5Az_3O_6 + C_2AzKO_2 = \underset{\text{Pseudurate de potasse}}{C_{10}H_5KAz_4O_8}.$$

En chauffant l'uramile avec une solution concentrée de cyanate de potasse jusqu'à l'ébullition, on le transforme en pseudurate de potasse, qui forme un dépôt cristallin. On reconnaît la fin de l'opération à ce que le liquide ne rougit plus à l'air. Si cela a lieu, il faut ajouter encore du cyanate. Au lieu de l'uramile, on peut se servir aussi de la murexide. Ce corps chauffé avec le cyanate de potasse perd peu à peu sa couleur et donne des paillettes brillantes, qui ne sont que le pseudurate de potasse. Cette réaction n'est pas surprenante, puisque les alcalis convertissent la murexide en uramile.

Acide pseudurique, $C_{10}H_6Az_4O_8$.

Pour obtenir l'acide pseudurique, on dissout dans l'eau bouillante le pseudurate de potasse brut lavé, et on fait cristalliser: le produit

[1]) Lieb. Ann. 24, 284.

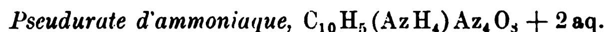
séparé est dissout ensuite dans une lessive de potasse caustique et l'acide est précipité par l'acide chlorhydrique. Préparé de cette manière, l'acide pseudurique se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline, composée de petits prismes. Les cristaux sont plus grands précipités à chaud qu'à froid. L'acide pseudurique chauffé à 160° ne perd pas de son poids : il ne contient pas d'eau de cristallisation. A l'analyse, il a donné les nombres suivants:

I. 0,3041 g ont donné par la combustion 0,3596 g CO_2 et 0,0987 g HO.
II. 0,5555 g ont donné 0,6510 g CO_2 et 0,1798 g HO.
III. 0,1964 g ont fourni 0,4085 g de platine.
IV. 0,3235 g ont donné par titration 0,0974 g Az.

	Calcul	I	II	III	IV
C_{10}	32,2	32,2	32,0	—	—
H_6	3,2	3,6	3,6	—	—
Az_4	30,0	—	—	29,5	30,1
O_8	—	—	—	—	—

L'acide pseudurique est sans saveur et sans odeur, fort peu soluble dans l'eau froide ou chaude. Il se dissout facilement sans décomposition dans les alcalis caustiques, et chasse les acides carbonique et acétique de leurs sels. L'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux ne l'altèrent pas; l'acide nitrique le convertit facilement en alloxane. En suspension dans l'eau chaude, le peroxyde de plomb le décompose avec énergie, en dégageant de l'acide carbonique et en se transformant en oxalate et en pseudurate de plomb, mais il ne se forme pas de l'allantoïne; à la fin de la réaction, les eaux mères ne renferment que de l'urée et une combinaison plombique, qui paraît être l'oxalurate. Le permanganate de potasse le décompose aisément à froid.

Les pseudurates s'obtiennent facilement en traitant les hydrates, les carbonates ou les acétates par l'acide, ou par double décomposition. Ils se forment aussi directement par le traitement de l'uramile avec les cyanates correspondants. Le pseudurate d'ammoniaque se prépare, par exemple, très-bien en chauffant l'uramile avec une solution de sulfate d'ammoniaque et de cyanate de potasse. Les pseudurates sont tous solubles dans l'eau, mais pas en grande quantité : le sel de soude est le plus soluble. D'une solution saturée à chaud, ils se déposent en cristaux par le refroidissement; calcinés ils fondent en formant des cyanures.


Pseudurate d'ammoniaque, $C_{10}H_5(AzH_4)Az_4O_3 + 2aq.$

Lorsqu'on sature par l'acide une solution d'ammoniaque étendue et portée à l'ébullition, on obtient, par le refroidissement le pseudurate d'ammoniaque, sous la forme de petites paillettes ou aiguilles trés-volumineuses. Il n'est pas plus soluble dans l'ammoniaque concentrée qu'étendue, et ne se combine pas avec une plus grande quantité d'ammoniaque. Ce sel contient deux équivalents d'eau de cristallisation, qu'il perd au-dessus de 100°; chauffé au-dessus de 130°, il se colore en rouge

en dégageant de l'ammoniaque. Il est préférable de le préparer à l'aide de l'ammoniaque caustique que par l'acétate d'ammoniaque, parce qu'on l'obtient plus blanc par le premier procédé. A l'analyse, ce composé a fourni les nombres suivants:

I. 2,5380 g desséchés dans le vide ont perdu à 130° 0,2106 g HO.
II. 0,9717 g ont perdu à 130° 0,0782 g HO.
III. 0,9236 g ont perdu à la même température 0,0766 g HO.

Calcul pour 2 éq. HO	I	II	III
8,3	8,3	8,1	8,3

IV. 0,2592 g séchés dans le vide ont donné 1,2988 g de chloroplatinate d'ammoniaque.
V. 0,4377 g séchés á 130° ont fourni 0,4752 g CO_2 et 0,1926 g HO.
VI. 0,1322 g desséchés ont donné par titration 0,0459 g Az.
VII. 0,2578 g desséchés ont donné 0,0901 g Az.

	Calcul	IV		Calcul	V	VI	VII
C_{10}	—	—	C_{10}	29,6	29,6	—	—
H_{11}	—	—	H_9	4,5	4,9	—	—
Az_5	31,6	31,4	Az_5	34,5	—	34,6	34,9
O_{10}	—	—	O_8	—	—	—	—

Les sels d'éthylamine et d'aniline ressemblent au sel d'ammoniaque.

Pseudurate de soude, $C_{10}H_5NaAz_4O_8 + 4$ aq.

En saturant une solution bouillante d'acétate de soude avec l'acide pseudurique, on obtient le sel de soude par le refroidissement sous la forme de choux-fleurs composés de petits prismes. Ce sel est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud, et cristallise avec quatre équivalents d'eau de cristallisation, qu'il perd à 140°. Comme ce pseudurate est très-soluble dans une lessive de soude caustique, on pouvait supposer qu'il se formait un sel avec la double quantité de sodium. L'alcool sépare de cette solution une couche huileuse qui se prend bientôt en une masse blanche et amorphe; mais ce sel possède la même composition et renferme la même quantité d'eau que le sel cristallisé. En effet si on dissout la masse blanche dans l'eau chaude, on obtient le même corps que celui qui se prépare avec l'acétate de soude. On peut profiter de cette préparation pour purifier un produit impur. Il suffit de précipiter un sel brun une ou deux fois par de l'alcool et de le faire cristalliser pour le rendre parfaitement blanc. Voici les résultats de l'analyse:

I. 0,9411 g du sel précipité par l'alcool ont perdu à 140° 0,2950 g HO.
II. 0,2132 g du même corps, séchés dans le vide ont fourni 0,0630 g de sulfate de soude.
III. 0,2196 g du même sel ont donné 0,0653 g de sulfate de soude.
IV. 0,3038 g ont donné 1,0901 g de chloroplatinate d'ammoniaque.
V. 2,0376 g du sel précipité cristallisé de l'eau ont perdu 0,3021 g HO.
VI. 0,2564 g du même sel, séché à 140°, ont donné par la titration 0,0700 g Az.
VII. 0,2501 g du même sel ont donné 0,0849 g de sulfate de soude.

Le pseudurate de soude + 4 áq. d'eau de cristallisation renferme 15,0 p. c. d'eau.

Calcul	I	V
15,0	15,1	14,5

	Calcul	II	III	IV
C_{10}	—	—	—	—
H_9	—	—	—	—
Na	9,4	9,6	9,6	—
Az_4	23,0	—	—	22,5
O_{12}	—	—	—	—

	Calcul	VI	VII
C_{10}	—	—	—
H_5	—	—	—
Na	11,3	—	11,0
Az_4	27,0	27,3	—
O_8	—	—	—

Pseudurate de potasse, $C_{10}H_5KAz_4O_8 + 2\,aq$.

Le sel de potasse se dépose d'une solution bouillante de l'acide dans l'acétate de potasse sous la forme de petites paillettes brillantes très-volumineuses. C'est le même corps que l'on obtient directement par une cristallisation du produit de l'action du cyanate de potasse sur l'uramile. Il est moins soluble dans l'eau que le sel de soude, et renferme deux équivalents d'eau de cristallisation, qu'il ne perd qu'au-dessus de 140°. Chauffé au-dessus de 180°, il rougit fortement et se décompose. Dans une lessive de potasse caustique, il se dissout en grande quantité; l'acide acétique ou carbonique l'en précipitent. Mais il se dépose même d'une solution fortement alcaline, et ne paraît non plus pouvoir fournir un sel avec deux équivalents de potasse. Le pseudurate de potasse a donné à l'analyse les résultats suivants:

I. 2,0850 g ont perdu à 170° 0,1602 g HO.
II. 0,8026 g ont perdu à 170° 0,0617 g HO.
III. 0,2219 g du produit brut une fois cristallisé ont donné 0,0770 g de sulfate de potasse.
IV. 0,2636 g du sel déposé d'une solution dans la potasse caustique ont fourni 0,0926 g de sulfate de potasse.

Le pseudurate de potasse à deux équivalents d'eau doit renfermer 7,4 p. c. d'eau.

	Calcul	I	II	III	IV
HO	7,4	7,7	7,5	—	—
C_{10}	—	—	—	—	—
H_7	—	—	—	—	—
Az_4	—	—	—	—	—
K	15,0	—	—	15,5	15,0
O_{10}	—	—	—	—	—

Pseudurate de chaux.

Le sel de *chaux* s'obtient en beaux prismes, lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium à une solution bouillante d'un des sels précédents.

Pseudurate de baryte, $C_{10}H_5BaAz_4O_8 + 5\,aq$.

Le pseudurate de baryte s'obtient, par le refroidissement d'une solution d'acétate de baryte saturée à chaud avec l'acide, sous la forme d'aiguilles très-fines et longues, réunies en sphères comme la bile cristallisée.

Il renferme cinq équivalents d'eau de cristallisation. S'il se dépose très-lentement, les aiguilles sont moins délicates. Le même sel s'obtient par double décomposition sous la forme d'un précipité cristallin, composé de petits prismes. Il n'existe pas un sel renfermant plus de baryte; en effet on obtient le même composé en ajoutant une solution ammoniacale de chlorure de barium à un pseudurate. Le sel de baryte est moins soluble que les sels des alcalis. A l'analyse, il a donné les nombres suivants:

I. 4,2558 g du sel préparé à l'aide de l'acétate de baryte, ont perdu à 160° 0,6349 g HO.
II. 0,5830 g du sel desséché ont donné 0,5061 g CO_2 et 0,1240 g HO.
III. 0,2672 g du même sel ont donné 0,1022 g de carbonate de baryte.
IV. 0,2934 g du même sel ont donné 1,0070 g de chloroplatinate d'ammoniaque.
V. 0,4521 g desséchés dans le vide ont donné 0,1774 g de sulfate de baryte.
VI. 0,2263 g préparés par une solution ammoniacale de chlorure de barium et desséchés dans le vide, ont donné 0,0884 g de baryte.
VII. 0,8149 g de ce sel ont perdu 0,2724 g HO.
VIII. 0,2652 g du même sel, desséchés à 150°, ont donné 0,1218 g de sulfate de baryte.

Cinq équivalents d'eau de cristallisation représentent une perte de 15,0 p. c.

Calcul	I	VII
15,0	14,9	15,0

	Calcul	V	VI
C_{10}	—	—	—
H_{10}	—	—	—
Ba	23,0	22,1	23,0
Az_4	—	—	—
O_{13}	—	—	—

	Calcul	II	III	IV	VIII
C_{10}	23,7	23,7	—	—	—
H_5	2,0	2,3	—	—	—
Ba	27,0	—	26,6	—	—
Az_4	22,0	—	—	21,5	—
O_8	—	—	—	—	—

Le pseudurate de *cuivre* s'obtient en aiguilles très-petites d'une couleur verdâtre, lorsqu'on mélange une solution saturée à chaud d'un pseudurate alcalin avec du sulfate de cuivre. Les sels *mercureux* et *mercuriques*, obtenus par double décomposition, forment des aiguilles ou paillettes brillantes.

Le pseudurate de *plomb* se prépare en saturant une solution bouillante d'acétate de plomb avec l'acide pseudurique. Par le refroidissement, ce sel se sépare en petits cristaux, formant des croûtes fortement attachées au verre. Il renferme deux équivalents d'eau de cristallisation. Lorsqu'on ajoute une solution d'un pseudurate à l'acétate de plomb basique restant en excès, le précipité formé au premier moment se dissout de nouveau dans ce réactif. L'ammoniaque en précipité une poudre blanche et amorphe, qui est composée en grande partie d'hydrate de plomb. Le nitrate d'*argent* donne, avec les pseudurates, au premier moment. un précipité blanc qui brunit bientôt, de sorte qu'il était impossible d'examiner le sel argentique.

En résumant les faits exposés ci-dessus, on voit que l'acide pseud-

urique ne forme qu'une espèce de sel, et qu'il est, dans ce sens, monobasique. Il n'offre pas de ressemblance avec l'acide urique; en effet il ne fournit pas de l'allantoïne lorsque, suspendu dans l'eau, on le traite par le peroxyde de plomb.

Comme nous ne connaissons pas encore suffisamment la nature de l'acide dialurique, il est impossible de donner une formule rationnelle de l'acide pseudurique qui dérive de l'amide de l'acide dialurique.

---

10. Vorläufige Notiz über das Hydantoin.

(Berlin; Lieb. Ann. **117**, 178 [1861].)

Die Abkömmlinge der Harnsäure zerfallen bekanntlich in zwei Gruppen, von denen die eine Verbindungen enthält, die immer um CO ärmer sind, als die entsprechenden der anderen. Liebig und Wöhlers Untersuchungen beschäftigten sich nun vorzüglich mit der um CO reicheren Klasse, mit dem Alloxan und seinen Derivaten, aus der anderen Gruppe stellten diese Chemiker nur das Allantoin, die Paraban- und Oxalursäure dar. Neuere Forschungen haben nun auch die letztere Gruppe vervollständigt und sie wird in Reichhaltigkeit bald der Alloxanreihe nicht nachstehen. Ich erinnere z. B. an die Leucotursäure Schliepers, die nach Limpricht ein Alloxantin der Parabansäure ist, und an das Oxaluramid von Strecker.

Die Verbindungen der Parabansäuregruppe bieten der Untersuchung bei weitem größere Schwierigkeiten dar, wie die der Alloxangruppe, und man begegnet gar häufig unerquicklichen Sirupen und Gummiarten, wie der Allantursäure und dem Difluan. In diese Reihe gehört auch das Hydantoin, ein leicht kristallisierbarer Körper von wohlcharakterisierten Eigenschaften.

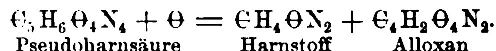
Das Hydantoin entsteht durch Reduktion des Allantoins mittels Jodwasserstoffsäure; es wird Jod frei und das Allantoin spaltet sich in Harnstoff und Hydantoin:



$$C_4H_6O_3N_4 + 2\,HJ = CH_4ON_2 + C_3H_4O_2N_2 + J_2.$$

Allantoin — Harnstoff — Hydantoin

Diese Reaktion ist genau das umgekehrte von der Bildung des Alloxans aus der Pseudoharnsäure[1]), der in der Alloxanreihe dem Allantoin entsprechenden Verbindung:



$$C_5H_6O_4N_4 + O = CH_4ON_2 + C_4H_2O_4N_2.$$

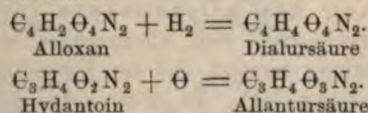
Pseudoharnsäure — Harnstoff — Alloxan

In dem einen Falle spaltet sich der Harnstoff ab durch das Hinzutreten von H_2, in dem anderen durch das von O. Das Verhalten des

---

[1]) Recherches sur le groupe urique par A. Schlieper et A. Baeyer, Bull de l'Académie r. de Belgique, 2me série, 9, No. 2.

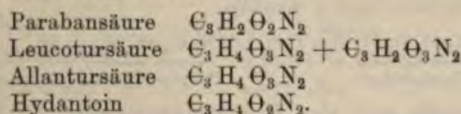
Hydantoins rechtfertigt übrigens vollkommen eine solche Vergleichung; das Hydantoin bildet wie das Alloxan mit Wasser eine Säure, die Hydantoinsäure, die der Alloxansäure entspricht. Wie ferner das durch Oxydation entstandene Alloxan H_2 aufnimmt und zu Dialursäure reduziert wird, so oxydiert sich das durch Reduktion entstandene Hydantoin zu Allantursäure:



$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2O_4N_2} + H_2 = \underset{\text{Dialursäure}}{C_4H_4O_4N_2}.$$

$$\underset{\text{Hydantoin}}{C_3H_4O_2N_2} + O = \underset{\text{Allantursäure}}{C_3H_4O_3N_2}.$$

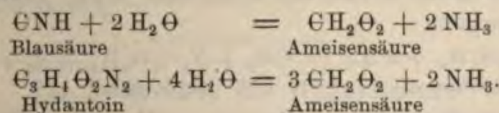
Das Hydantoin scheint das Glied einer Reihe von Reduktionsprodukten der Parabansäure zu sein:



Parabansäure	$C_3H_2O_2N_2$
Leucotursäure	$C_3H_4O_3N_2 + C_3H_2O_3N_2$
Allantursäure	$C_3H_4O_3N_2$
Hydantoin	$C_3H_4O_2N_2$.

Diese Substanz kristallisiert in farblosen Kristallen, die leicht in Wasser löslich sind. Sie schmeckt schwach süß und kracht etwas zwischen den Zähnen. Die Kristallisationsfähigkeit derselben ist sehr groß und sie kann leicht rein erhalten werden.

Es lassen sich schließlich noch einige Betrachtungen allgemeinerer Natur an diesen Körper knüpfen. Alle Verbindungen der Harnsäuregruppe können ihrer Zusammensetzung nach betrachtet werden als intermediäre Amide der Kohlen- und Ameisensäure, d. h. als Kohlensäure + Ameisensäure + Ammoniak — Wasser. Bei dieser Betrachtung ist das Amid der Kohlensäure, der Harnstoff, ein Endglied dieser Reihe, und in der Tat sehen wir diese Substanzen bei einer sehr großen Anzahl von Zersetzungen auftreten. Wie das Amid der Kohlensäure nach der einen Seite hin die Reihe schließt, so spielt nach der anderen das Amid der Ameisensäure, die Blausäure, dieselbe Rolle. Das Hydantoin ist nun aber auch ein Amid der Blausäure, nur ein komplizierteres:



$$\underset{\text{Blausäure}}{CNH} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + 2\,NH_3$$

$$\underset{\text{Hydantoin}}{C_3H_4O_2N_2} + 4\,H_2O = 3\,\underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + 2\,NH_3.$$

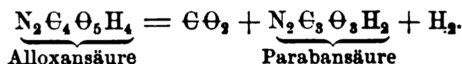
Unter den Abkömmlingen der Harnsäure ist also das Hydantoin auf der einen Seite der Reihe dasselbe, was der Harnstoff auf der anderen, es ist das reduzierteste Glied der Harnsäurekörper und alle übrigen liegen zwischen diesem und dem Harnstoff. Könnte man die Reduktion noch über die Ameisensäure hinaus fortsetzen, so würde man zu der Gruppe des Kreatins gelangen, und in der Tat nähern sich auch schon die Eigenschaften des Hydantoins denen der Fleischbasen.

11. Beiträge zur Kenntnis der Harnsäuregruppe.

(Berlin; Lieb. Ann. **119**, 126 [1861].)

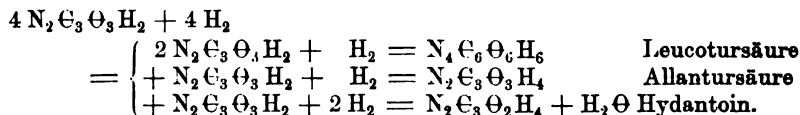
Im Anschluß an die Notiz über das Hydantoin (Lieb. Ann. **117**, 178) teile ich noch folgendes über die Harnsäuregruppe mit:

1. Zersetzung der Alloxansäure in der Wärme. — Schlieper hatte beobachtet, daß Alloxansäure sich bei 100° unter Kohlensäureentwickelung zersetzt und zur Entstehung mehrerer neuen Substanzen Veranlassung gibt. Er untersuchte das Difluan und die Leucotursäure; von einem dritten Körper konnte er aus Mangel an Material nur eine Analyse machen. Das Zerfallen der Alloxansäure kann man sich nun folgendermaßen denken:



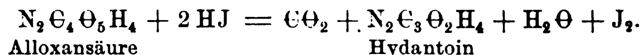
$$\underbrace{N_2C_4\Theta_5H_4}_{\text{Alloxansäure}} = C\Theta_2 + \underbrace{N_2C_3\Theta_3H_2}_{\text{Parabansäure}} + H_2.$$

Hiernach müßte man also Reduktionsprodukte der Parabansäure erhalten, und in der Tat hat Limpricht gezeigt, daß die Leucotursäure ein Alloxantin der Parabansäure, also das erste Reduktionsprodukt ist. Das Difluan von Schlieper ist eine zerfließliche Masse, welche die Eigenschaften der Allantursäure besitzt und wahrscheinlich zum großen Teil daraus besteht. Die Allantursäure hat die Zusammensetzung der Dialursäure der Parabangruppe. Der dritte Körper endlich ist nach der Analyse und den Eigenschaften, die Schlieper angibt, nichts anderes als Hydantoin. Die Entstehung dieser Substanzen würde dann so vor sich gehen:



$$4\,N_2C_3\Theta_3H_2 + 4\,H_2 = \left\{\begin{array}{lll} 2\,N_2C_3\Theta_3H_2 + H_2 = N_4C_6\Theta_6H_6 & & \text{Leucotursäure} \\ +\,N_2C_3\Theta_3H_2 + H_2 = N_2C_3\Theta_3H_4 & & \text{Allantursäure} \\ +\,N_2C_3\Theta_3H_2 + 2\,H_2 = N_2C_3\Theta_2H_4 + H_2\Theta & & \text{Hydantoin.} \end{array}\right.$$

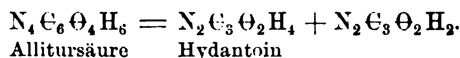
Erhitzt man nun die Alloxansäure mit einer reduzierenden Substanz, der Jodwasserstoffsäure, so erhält man hauptsächlich das reduzierteste Glied dieser Reihe, das Hydantoin, wenig Allantursäure und keine Leucotursäure:



$$\underset{\text{Alloxansäure}}{N_2C_4\Theta_5H_4} + 2\,HJ = C\Theta_2 + \underset{\text{Hydantoin}}{N_2C_3\Theta_2H_4} + H_2\Theta + J_2.$$

Dies ist zugleich die beste Methode zur Darstellung des Hydantoins.

2. Allitursäure. — Die Allitursäure Schliepers ist eine Substanz, die mit der Leucotursäure viel Ähnlichkeit hat und in der Tat kann man sie ihrer Formel nach ebenfalls als ein Alloxantin betrachten, nämlich als das des Hydantoins:

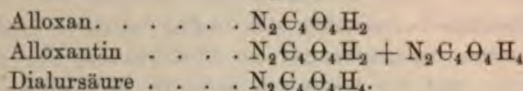


$$\underset{\text{Allitursäure}}{N_4C_6\Theta_4H_6} = \underset{\text{Hydantoin}}{N_2C_3\Theta_2H_4} + N_2C_3\Theta_2H_2.$$

Es scheint demnach, als ob das Hydantoin und die Allitursäure eine neue, der Alloxanreihe parallele Gruppe begründeten, die durch

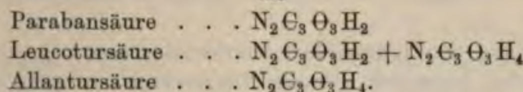
den Austritt von Kohlensäure aus der Alloxanreihe entsteht, gerade wie die Parabanreihe durch Austritt von Kohlenoxyd. Im folgenden sind diese Beziehungen zusammengestellt:

I.



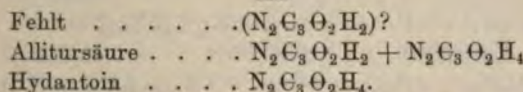
Alloxan . . . . . . $N_2Ȼ_4Ɵ_4H_2$
Alloxantin . . . . $N_2Ȼ_4Ɵ_4H_2 + N_2Ȼ_4Ɵ_4H_4$
Dialursäure . . . . $N_2Ȼ_4Ɵ_4H_4$.

II.



Parabansäure . . . $N_2Ȼ_3Ɵ_3H_2$
Leucotursäure . . . $N_2Ȼ_3Ɵ_3H_2 + N_2Ȼ_3Ɵ_3H_4$
Allantursäure . . . $N_2Ȼ_3Ɵ_3H_4$.

III.



Fehlt . . . . . . $(N_2Ȼ_3Ɵ_2H_2)$?
Allitursäure . . . . $N_2Ȼ_3Ɵ_2H_2 + N_2Ȼ_3Ɵ_2H_4$
Hydantoin . . . . $N_2Ȼ_3Ɵ_2H_4$.

Das Alloxan der Hydantoinreihe ist noch nicht dargestellt, aber vielleicht bietet die Allitursäure ein Mittel, es zu erhalten.

3. Hydurilsäure. — Schlieper hatte bekanntlich durch Behandeln von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Abdampfen eine neue Säure gefunden, die er Hydurilsäure nannte.

Dieselbe Substanz erhält man durch Erhitzen der Dialursäure in Glycerin auf 150°. Es entweicht Kohlensäure, aber kein Ammoniak, und es bildet sich ein kristallinisches Pulver, welches aus hydurilsaurem Ammoniak besteht. Die hieraus abgeschiedene Säure hat die Zusammensetzung: $N_3Ȼ_6Ɵ_6H_5$ und zeigt ganz die von Schlieper angegebenen Eigenschaften. Eine außerordentlich charakteristische Eigenschaft dieser Substanz ist die intensiv dunkelgrüne Färbung, welche sie mit Eisenchlorid hervorbringt, und es war hierdurch leicht möglich, die Identität der Schlieperschen Säure mit dem Zersetzungsprodukt der Dialursäure nachzuweisen.

Ich bin mit der weiteren Verfolgung und Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt.

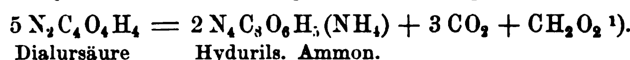
---

12. Notiz über die Hydurilsäure.

(Berlin; Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. **1862**, 289.)

In den Annalen d. Chem. u. Pharm. **119**, 128 habe ich angegeben, daß die von Schlieper entdeckte Hydurilsäure durch Erhitzen von Dialursäure in Glycerin entsteht. Weitere Untersuchungen über diese Substanz haben nun gezeigt, daß sowohl die dort angegebene als die von Schlieper aufgestellte Formel falsch ist, und daß die Zusammensetzung der Hydurilsäure viel einfacher ist, als es danach scheinen wollte.

Die Entstehung der Hydurilsäure aus der Dialursäure beim Erhitzen in Glycerin findet nach folgender Gleichung statt:



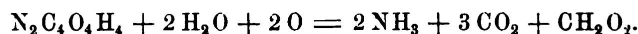
$$5\,N_2C_4O_4H_4 = 2\,N_4C_8O_6H_5(NH_4) + 3\,CO_2 + CH_2O_2\ [1].$$
Dialursäure — Hydurils. Ammon.

Die Dialursäure verwandelt sich dabei in ein körniges Pulver, welches das saure Ammoniumsalz der Hydurilsäure ist, die Kohlensäure entweicht, und die Ameisensäure bleibt zum großen Teil beim Glycerin, woraus sie leicht durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann.

Zur Bildung der Hydurilsäure werden, wie man aus der folgenden Gleichung sieht, eigentlich nur vier Dialursäure verwandt, die fünfte wird zum Teil oxydiert und zerfällt dabei in die Elemente:



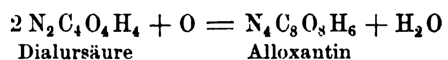
$$4\,N_2C_4O_4H_4 = 2\,N_4C_8O_6H_6 + 2\,H_2O + 2\,O$$
Dialursäure — Hydurilsäure



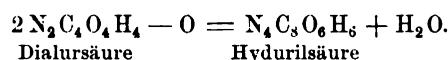
$$N_2C_4O_4H_4 + 2\,H_2O + 2\,O = 2\,NH_3 + 3\,CO_2 + CH_2O_2.$$

Das entstehende Ammoniak vereinigt sich mit der Hydurilsäure zu dem sauren Salze $N_4C_8O_6H_5(NH_4)$.

Diese neue Zersetzungsweise der Dialursäure steht übrigens in einem sehr einfachen Verhältnis zu der Bildung des Alloxantins aus derselben. Wie nämlich bei der Entstehung von Alloxantin Sauerstoff aufgenommen wird, so wird bei der Entstehung der Hydurilsäure Sauerstoff abgegeben, beide Male unter Austritt von Wasser:



$$2\,N_2C_4O_4H_4 + O = N_4C_8O_8H_6 + H_2O$$
Dialursäure — Alloxantin

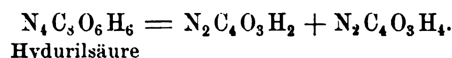


$$2\,N_2C_4O_4H_4 - O = N_4C_8O_6H_6 + H_2O.$$
Dialursäure — Hydurilsäure

Die Zusammensetzung der Hydurilsäure und des Alloxantins unterscheidet sich also, wie man sieht, nur durch zwei Atome Sauerstoff, die jene Substanz weniger enthält, und man kann dieselbe vielleicht auch, wie das Alloxantin, als eine Addition eines Alloxans und einer Dialursäure betrachten:



$$N_4C_8O_8H_6 = N_2C_4O_4H_2 + N_2C_4O_4H_4$$
Alloxantin — Alloxan — Dialursäure



$$N_4C_8O_6H_6 = N_2C_4O_3H_2 + N_2C_4O_3H_4.$$
Hydurilsäure

Diese letzteren Körper würden einer Reihe angehören, die der Alloxanreihe parallel läuft, aber ein Atom Sauerstoff weniger enthält, und also sich von dieser gerade ebenso unterscheidet wie die Hydantoin- von der Parabanreihe.

Diese Beziehungen gewinnen noch dadurch an Interesse, daß man eine Substanz kennt, die sich von der Harnsäure ebenfalls durch einen

---

[1]) H = 1, O = 16, C = 12.

Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet, nämlich das Xanthin, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Xanthin zu der Hydurilsäure und dem Hydantoin in demselben Verhältnis steht, wie die Harnsäure zur Alloxan- und Parabangruppe. In der folgenden Tabelle ist die Harnsäure- und die Xanthinreihe nebeneinander gestellt; es enthält jedes Glied der letzteren ein Atom Sauerstoff weniger wie das entsprechende Glied der Harnsäurereihe.

Harnsäure	Xanthin
$N_4C_5O_3H_4$	$N_4C_5O_2H_4$
Alloxangruppe	Hydurilgruppe
Alloxan $N_2C_4O_4H_2$	$N_2C_4O_3H_2$ unbekannt
Alloxantin $N_2C_4O_4H_2$ $+ N_2C_4O_4H_4$	$N_2C_4O_3H_2 + N_2C_4O_3H_4$ Hydurilsäure
Dialursäure $N_2C_4O_4H_4$	$N_2C_4O_3H_4$ unbekannt
Parabangruppe	Hydantoingruppe
Parabansäure $N_2C_3O_3H_2$	$N_2C_3O_2H_2$ unbekannt
Leucotursäure $N_2C_3O_3H_2$ $+ N_2C_3O_3H_4$	$N_2C_3O_2H_2 + N_2C_3O_2H_4$ Allitursäure
Allantursäure $N_2C_3O_3H_4$	$N_2C_3O_2H_4$ Hydantoin.

Ob die Hydurilsäure auch ihrem chemischen Verhalten nach als ein Alloxantin angesehen werden kann, ob das Xanthin wirklich die Harnsäure derselben ist und ob hier vielleicht ähnliche Isomerien stattfinden, wie zwischen der Harnsäure und der Pseudoharnsäure, sind Fragen, die mich augenblicklich beschäftigen.

Die Hydurilsäure ist eine zweibasische Säure. Das durch Erhitzen der Dialursäure in Glycerin erhaltene körnige Pulver ist das saure Ammoniumsalz derselben. Dieses löst sich leicht in Ammoniak und gibt das neutrale Salz. Die freie Säure erhält man durch Fällen einer kalten wässerigen Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit Salzsäure, der zuerst entstehende amorphe Niederschlag verwandelt sich in Berührung mit überschüssiger Salzsäure in Kristalle. Aus der freien Säure kann man leicht die verschiedenen Salze darstellen, wenn man dagegen zu diesem Zwecke das Ammoniumsalz anwendet, so erhält man in der Regel Doppelsalze. Das Barytsalz erhält man z. B. durch Fällen einer Hydurilsäurelösung mit essigsaurem [Baryt als amorphen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in Kristalle verwandelt.

Die Formeln dieser Substanzen sind folgende:

Hydurilsäure, $N_4C_8O_6H_6 + 2$ aq. und $+ 4$ aq.,
Hydurilsaures Ammonium, $N_4C_8O_6H_5(NH_4)$,
Hydurilsaures Biammonium, $N_4C_8O_6H_4(NH_4)_2 + 2$ aq. und $+ 4$ aq.,
Hydurilsaures Bibaryum, $N_4C_8O_6H_4Ba_2 + 2$ aq.

Die Hydurilsäure gibt mehrere interessante Zersetzungsprodukte, denen ich zunächst meine Aufmerksamkeit widmen werde.

13. Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

Erste Abhandlung.

(Berlin; Lieb. Ann. **127**, 1 und 199 [1863].)

Die große Anzahl der Derivate der Harnsäure, welche Liebig und Wöhler in ihrer klassischen Arbeit entdeckt haben, lassen sich bekanntlich mit Leichtigkeit um das Alloxan und die Parabansäure gruppieren und bilden bei aller ihrer Mannigfaltigkeit ein so in sich abgeschlossenes Ganze, daß man glauben konnte, die Hauptrepräsentanten dieser Körperfamilie kennen gelernt zu haben. Diese Meinung fand sich durch einige kleinere Untersuchungen bestätigt, die im Laufe der Zeit über die Harnsäuregruppe angestellt wurden, und welche im engsten Anschluß an die von Liebig und Wöhler gezogenen Umrisse einige Lücken ergänzten, einige dunkele Stellen aufklärten.

Neben diesen nur auf den Ausbau des Vorhandenen gerichteten Bemühungen erschien im Jahre 1845 eine Arbeit von Schlieper (Lieb. Ann. **56**, 1), welche viele neue Substanzen kennen lehrte und zugleich zeigte, wie viel in diesem Gebiete noch zu tun war. Da Schlieper seine Körper aber nur zufällig und in geringer Menge erhalten und daher nicht gründlich untersucht hatte, so blieben seine Entdeckungen beinahe unbeachtet und gerieten bald in Vergessenheit.

So standen etwa die Sachen, als man mit dem Auftauchen der neueren Anschauungsweisen dieselben auch auf die Harnsäuregruppe anwenden wollte. Man fand aber bald, daß diese der theoretischen Behandlung außergewöhnliche Schwierigkeiten entgegensetzte, und blieb trotz einiger Vereinfachungen über die Hauptsache, die Natur des Alloxans und der Harnsäure, vollständig im unklaren. Man bemühte sich z. B. vergeblich, die Eigenschaften des Alloxans durch eine typische Formel zu erklären, indem man es nach dem Schema des Harnstoffs bald als Mesoxalylcarbamid $N_2 \begin{matrix} CO \\ C_3O_3 \\ H_2 \end{matrix}$, bald als Dioxalylamid $N_2 \begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}$ ansah.

Hätte man wirklich, wie man glaubte, die wichtigsten Repräsentanten dieser Familie gekannt, so wäre dieser Umstand ein Beweis für die Mangelhaftigkeit unserer theoretischen Begriffe gewesen. Aber man war weit entfernt davon und übersah nur einen kleinen Teil des Gebietes, so daß nur Zufall auf die richtige Deutung hätte hinführen können. Man kann nämlich wohl dreist behaupten, daß überall, wo noch Unklarheit in der Chemie herrscht, der Grund hauptsächlich auf der mangelhaften Kenntnis des Materials beruht, und daß, wenn dieses vollständig vorliegt, die Theorie weit genug ist, dasselbe aufzuklären.

Dieser Gedanke hat mich bei der folgenden Arbeit geleitet, und ich habe mich zunächst bemüht, die Kenntnis des Materials zu vervoll-

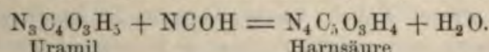
ständigen. Man wird sehen, wie sich dasselbe in einfachster Weise um die Substanz $N_2C_4O_3H_4$, die ich Barbitursäure nennen will, gruppieren läßt, und wie also die Frage nach der Konstitution der Harnsäure und ihrer Derivate auf die Untersuchung dieser Substanz zurückgeführt ist.

Die Abhandlung schließt sich an die oben angeführte Arbeit von Schlieper an, mit dem ich den Abschnitt über die Pseudoharnsäure auch gemeinschaftlich publiziert habe. Die Untersuchung der Pseudoharnsäure ist nämlich schon vor drei Jahren von mir der Brüsseler Akademie vorgelegt worden [1]), ich habe sie aber hier mit aufgenommen, weil sie noch nicht in deutscher Sprache erschienen. Ich benutze zugleich die Gelegenheit, meinen Dank für die freundliche Bereitwilligkeit abzustatten, mit der Herr Schlieper mir seine Präparate und Erfahrungen in diesem Kapitel zur Verfügung gestellt hat.

Pseudoharnsäure, $N_4C_5O_4H_6$.

Alle Bemühungen, die Harnsäure aus ihren Abkömmlingen wieder herzustellen, sind bisher gescheitert, obgleich Liebig und Wöhler schon in ihrer großen Arbeit zu diesem Zwecke angestellte Versuche mitteilen (Lieb. Ann. **24**, 284).

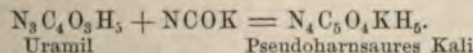
Diese Chemiker gingen dabei von der Bemerkung aus, daß Uramil + Cyansäure die Elemente der Harnsäure + Wasser enthalten.



$$\underset{\text{Uramil}}{N_3C_4O_3H_5} + NCOH = \underset{\text{Harnsäure}}{N_4C_5O_3H_4} + H_2O.$$

Sie leiteten deshalb Dämpfe von Cyansäure über Uramil, konnten aber dabei nicht die Bildung einer neuen Substanz entdecken.

Es gelingt indessen dennoch, diese beiden Körper zu verbinden, wenn man die Bedingungen etwas abändert und anstatt freier Cyansäure cyansaures Kali in wässeriger Lösung auf Uramil einwirken läßt. Es addiert sich dabei das cyansaure Kali direkt hinzu, gibt aber nicht, wie man hätte erwarten können, harnsaures Kali, sondern das Salz einer neuen Säure, der Pseudoharnsäure, welche ein Atom Wasser mehr enthält wie die Harnsäure:



$$\underset{\text{Uramil}}{N_3C_4O_3H_5} + NCOK = \underset{\text{Pseudoharnsaures Kali}}{N_4C_5O_4KH_5}.$$

Zur Darstellung dieser Substanz kocht man Uramil mit einer konzentrierten Lösung von cyansaurem Kali, bis nach Luftzutritt keine rote Färbung mehr entsteht. Sollte dies nach einiger Zeit noch geschehen, so muß man noch etwas cyansaures Kali hinzufügen. Das pseudoharnsaure Kali scheidet sich dabei als gelbliches Kristallpulver aus. Ich will hierbei bemerken, daß man das Uramil am zweckmäßigsten aus thionursaurem Ammoniak durch Kochen mit einer Säure darstellt, da man bei

[1]) Recherches sur le groupe urique par A. Schlieper et A. Baeyer; Bulletins de l'Académie royale de Belgique [2] 9, Nr. 2.

der Bereitung mit Alloxantin und Salmiak immer ein gefärbtes und bei Anwendung von wenig Wasser mit Hydurilsäure verunreinigtes Produkt erhält. Auch Murexid gibt beim Kochen mit cyansaurem Kali Pseudoharnsäure, indem es seine Farbe verliert und sich allmählich in Blättchen des Kalisalzes verwandelt. Diese Reaktion hat durchaus nichts auffallendes, da Murexid mit Kali gekocht bekanntlich Uramil gibt.

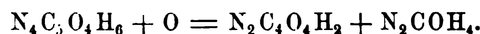
Pseudoharnsäure, $N_4C_5O_4H_6$. — Zur Darstellung der freien Säure kristallisiert man das rohe Kalisalz aus heißem Wasser um, löst es in Kalilauge und fällt mit Salzsäure. Die Pseudoharnsäure scheidet sich dabei als weißes, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver aus und zwar aus einer heißen Lösung in größeren Kristallen wie aus einer kalten.

Sie verliert bei 160° nichts an Gewicht und enthält kein Kristallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen [1]):

I. 0,3041 g gaben 0,3596 CO_2 und 0,0987 H_2O.
II. 0,5555 „ „ 0,6510 „ „ 0,1798 „
III. 0,1964 „ „ nach Will und Varrentrapp 0,4085 Platin.

	Berechnet	I	II	III
C_5	32,2	32,2	32,0	—
H_6	3,2	3,6	3,6	—
N_4	30,1	—	—	29,5
O_4	—	—	—	— .

Die Pseudoharnsäure ist ohne Geschmack und in heißem und kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in kaustischen Alkalien, deren kohlensaure und essigsaure Salze sie zersetzt. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, überhaupt reduzierende Agentien sind ohne Einwirkung auf dieselbe; oxydierende zerstören sie leicht und geben Alloxan und Harnstoff, wie z. B. Brom und Salpetersäure:



$$N_4C_5O_4H_6 + O = N_2C_4O_4H_2 + N_2COH_4.$$

Bleisuperoxyd, mit der in Wasser verteilten Substanz erhitzt, gibt kein Allantoin, sondern Kohlensäure, Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff, während ein Teil als pseudoharnsaures Blei unzersetzt bleibt. Übermangansaures Kali zersetzt sie leicht schon in der Kälte.

Die pseudoharnsauren Salze erhält man durch Behandlung der Hydrate, kohlensauren und essigsauren Salze mit der freien Säure oder durch doppelte Zersetzung. Sie bilden sich auch direkt durch Einwirkung der betreffenden cyansauren Salze auf Uramil. Kocht man diese Substanz z. B. mit cyansaurem Ammoniak, so erhält man das Ammoniaksalz sehr leicht in glänzenden Blättchen. Man kann hierzu ein Gemisch von schwefelsaurem Ammoniak und cyansaurem Kali verwenden. Sie sind alle in Wasser löslich, aber größtenteils nicht

[1]) Die Verbrennungen sind sämtlich, wo nichts anderes angegeben, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer ausgeführt. Die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk gaben bei der Pseudoharnsäure stets einen etwas zu niedrigen Gehalt.

reichlich; das Natronsalz ist noch am leichtesten löslich. Beim Erkalten einer heißen Lösung scheiden sie sich in Kristallen aus; beim Glühen schmelzen sie unter Bildung von Cyanmetallen.

Pseudoharnsaures Ammoniak, $N_4C_5O_4(NH_4)H_5 + 5$ aq. — Sättigt man eine kochende verdünnte Ammoniaklösung mit Pseudoharnsäure, so kristallisiert beim Erkalten das Salz in sehr voluminösen Blättchen und Nadeln aus. Es ist in konzentriertem Ammoniak nicht leichter löslich wie in verdünntem und verbindet sich nicht mehr mit demselben. Das Kristallwasser geht über 100° fort; über 130° zersetzt es sich, indem es rot wird und Ammoniak entwickelt. Es ist nicht zweckmäßig, dasselbe mit essigsaurem Ammoniak darzustellen, da es sich dabei leicht rötlich färbt.

Im Vakuum getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen:

I.	0,5380 g	verloren	bei	130°	0,2106 aq.
II.	0,9717 „	„	„	„	0,0782 „
III.	0,9236 „	„	„	„	0,0766 „
IV.	0,2592 „	gaben	1,2988	Platinsalmiak.	

Für die Formel $N_4C_5O_4(NH_4)H_5 + 2$ aq. ist

	Berechnet	I	II	III	IV
2 aq.	8,3	8,3	8,1	8,3	—
N	31,6	—	—	—	31,4

Bei 130° getrocknet erhielt man:

V. 0,4377 g gaben 0,4752 CO_2 und 0,1926 H_2O.

	Berechnet	
C_5	29,6	29,6
H_8	4,5	4,9
N_5	34,5	—
O_4	—	—

Die Salze des Äthylamins und Anilins gleichen dem Ammoniaksalz.

Pseudoharnsaures Natron, $N_4C_5O_4NaH_5 + 4$ aq. — Beim Sättigen einer kochenden Lösung von essigsaurem Natron mit der Säure erhält man dieses Salz beim Erkalten in Prismen, die blumenkohlartig miteinander verwachsen sind. Es ist besonders in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und kristallisiert daraus mit 4 aq., welche es bei 140° verliert. In kaustischer Natronlauge ist es sehr leicht löslich, bildet aber dennoch keine Verbindung mit zwei Atomen Natron. Fügt man nämlich Alkohol hinzu, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die bald zu einer weißen amorphen Masse erstarrt, welche ebensoviel Natron und Kristallwasser enthält wie das aus Wasser erhaltene Salz. Man kann sich dieses Verhaltens bedienen, um ein gefärbtes Salz weiß zu erhalten, da dies so besser gelingt als durch Umkristallisieren. Die Resultate der Analyse sind folgende. Die Substanz war im Vakuum getrocknet:

I. 0,9411 g, mit Alkohol gefällt, verloren bei 140° 0,2950 aq.
II. 0,2132 „ derselben Substanz gaben 0,0630 schwefelsaures Natron.
III. 0,2196 „ „ „ „ 0,0653 „ „
IV. 0,3038 „ „ „ „ 1,0901 Platinsalmiak.
V. 2,0376 „ aus Wasser kristallisiert, verloren 0,3021 aq.

Die Formel $N_4C_5O_4NaH_5 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV	V
4 aq.	15,0	15,1	—	—	—	14,5
C_5	—	—	—	—	—	—
H_9	—	—	—	—	—	—
N_4	23,0	—	—	—	22,5	—
Na	9,4	—	9,6	9,6	—	—
O_8	—	—	—	—	—	—

Bei 140° getrocknet gab die Substanz:

VI. 0,2501 g, aus Wasser kristallisiert, gaben 0,0849 schwefelsaures Natron.

Für $N_4C_5O_4NaH_5$

	Berechnet	VI
Na	11,3	11,0

Pseudoharnsaures Kali, $N_4C_5O_4KH_5 + 2$ aq. — Man erhält dieses Salz aus dem Produkt der Einwirkung von Uramil auf cyansaures Kali durch einfaches Umkristallisieren aus heißem Wasser in Form von glänzenden, sehr voluminösen Blättchen. In derselben Form scheidet es sich aus einer heißen Lösung von Pseudoharnsäure in essigsaurem Kali aus. Es ist in Wasser weniger löslich wie das Natronsalz und verliert sein Kristallwasser erst über 140°. Über 180° färbt es sich rot und zersetzt sich. In Kalilauge ist es leicht löslich und wird daraus durch Kohlensäure oder Essigsäure unverändert abgeschieden. Trotzdem ist es aber nicht imstande, mehr Kali aufzunehmen und kristallisiert selbst aus sehr alkalischer Lösung mit demselben Gehalt daran aus.

I. 2,0850 g verloren bei 170° 0,1602 aq.
II. 0,8026 „ „ „ „ 0,0617 „
III. 0,2219 „ einmal umkristallisiertes Rohprodukt gaben 0,0770 schwefelsaures Kali.
IV. 0,2636 g aus Kalilauge auskristallisiertes Salz gaben 0,0926 schwefelsaures Kali.

Für die Formel $N_4C_5O_4KH_5 + 2$ aq. berechnet sich

	Berechnet	I	II	III	IV
2 aq.	7,4	7,7	7,5	—	—
K	15,0	—	—	15,5	15,0

Pseudoharnsaurer Kalk kristallisiert in schönen Prismen und entsteht beim Vermischen einer Chlorcalciumlösung mit einer heißen Lösung eines der besprochenen Salze.

Pseudoharnsaurer Baryt, $N_4C_5O_4BaH_5 + 5$ aq. — Dieses Salz kristallisiert beim Erkalten einer heiß mit Pseudoharnsäure gesättigten Lösung von essigsaurem Baryt in sehr feinen langen Nadeln, die wie kristallisierte Galle zu Kugeln vereinigt sind. Bei sehr langsamer Aus-

scheidung erhält man es in dickeren Nadeln und beim Vermischen von Chlorbaryum mit der Lösung eines Alkalisalzes als ein aus Prismen bestehendes Kristallpulver, indem es schwerer löslich ist als die Salze der Alkalien. Es gelingt übrigens ebenfalls nicht, ein Salz mit zwei Atomen Baryum darzustellen, da bei Zusatz von Ammoniak zur Barytlösung doch dasselbe Salz mit einem Atom Baryum ausgefällt wird.

I. 4,2558 g mit essigsaurem Baryt erhaltenes Salz verloren bei 160° 0,6349 aq.
II. 0,5830 „ getrocknetes Salz gaben 0,5061 CO_2 und 0,1240 H_2O.
III. 0,2672 „ desselben Salzes gaben 0,1022 kohlensauren Baryt.
IV. 0,2934 „ „ „ „ 1,0070 Platinsalmiak.
V. 0,8149 „ mit ammoniakalischer Ba Cl-Lösung dargestellt, verloren 0,2724 aq.
VI. 0,2652 „ desselben, bei 150° getrocknet, gaben 0,1218 schwefelsauren Baryt.
VII. 0,2263 g desselben, im Vakuum getrocknet, gaben 0,0884 schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich für die wasserhaltige Substanz:

	Berechnet	I	V	VII
5 aq.	15,0	14,9	15,0	—
Ba	23,0	—	—	23,0

Für die trockene:

	Berechnet	II	III	IV	VI
C_5	23,7	23,7	—	—	—
H_5	2,0	2,3	—	—	—
Ba	27,0	—	26,6	—	27,0
N_4	22,0	—	—	21,5	—
O_4	—	—	—	—	—

Das Kupfersalz bildet kleine grünliche Nadeln, das Quecksilberoxydul- und -oxydsalz glänzende Blätter und Nadeln. Das Bleisalz erhält man beim Sättigen einer kochenden Lösung von Bleizucker mit Pseudoharnsäure in stark am Glase haftenden Krusten, welche 2 aq. enthalten. Gießt man die Lösung eines pseudoharnsauren Salzes zu Bleiessig, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag im überschüssigen Bleiessig wieder auf; fügt man dann Ammoniak hinzu, so fällt ein weißer Niederschlag, der aber größtenteils aus Bleioxydhydrat besteht. Salpetersaures Silber gibt mit pseudoharnsauren Salzen einen weißen Niederschlag, der sich aber bald unter Schwärzung zersetzt und daher nicht untersucht werden konnte.

Man sieht aus den angeführten Tatsachen, daß die Pseudoharnsäure in Beziehung auf die Salzbildung entschieden einbasisch ist, indem es selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht gelang, ein Salz mit zwei Atomen Metall zu erhalten. Ebenso weicht dieselbe in ihrem Verhalten gegen Bleisuperoxyd von der Harnsäure ab, es entsteht dabei kein Allantoin. Gegen oxydierende Agentien in saurer Lösung, wie Salpetersäure und Brom, verhält sie sich dagegen genau wie Harnsäure und wird unter Sauerstoffaufnahme in Alloxan und Harnstoff gespalten.

Was die Konstitution der Pseudoharnsäure betrifft, so ist ihre Ent-

stehung aus Uramil leicht zu verstehen, da diese Substanz Ammoniak enthält und mit Cyansäure also eine Harnstoffverbindung bilden kann. Das Uramil selbst ist das Amid der Dialursäure, und da wir im folgenden noch mehrfach auf diesen Körper zurückkommen müssen, so wird es besser sein, die theoretische Betrachtung der Pseudoharnsäure auch bis dahin zu verschieben.

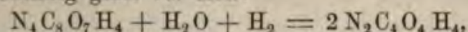
Hydurilsäure. $N_4C_8O_6H_6$.

Schlieper, welcher diese Säure zuerst entdeckt und beschrieben (Lieb. Ann. 54. 11), ihr aber eine unrichtige Formel ($N_3C_{12}O_{11}H_8$) beigelegt hat, erhielt sie zufällig beim Behandeln von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der vom auskristallisierten Alloxan abfiltrierten Mutterlauge. Er konnte aber später bei Wiederholung des Versuches die neue Substanz nicht wieder erhalten und mußte sich daher bei der Untersuchung auf die zufällig entstandene Menge beschränken. Die Bildung von Hydurilsäure auf diesem Wege ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß bei der Oxydation der Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure Dialursäure entsteht und daß diese Säure sich unter Umständen in Hydurilsäure verwandeln kann. Nun hatte Schlieper die syrupdicke Mutterlauge auf einem Sandbade, dessen Temperatur ziemlich hoch steigen konnte, stehen lassen, und dieser von ihm nicht weiter berücksichtigte Umstand war wahrscheinlich die Veranlassung zur Entstehung der Hydurilsäure gewesen, da, wie ich gefunden habe, Dialursäure beim Erhitzen in einer sirupartigen Flüssigkeit Hydurilsäure gibt.

Die Dialursäure bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der Hydurilsäure, und ich werde daher zunächst meine Erfahrungen über die Bereitung dieser Substanz im großen mitteilen.

Darstellung der Dialursäure. — Die Reduktion des Alloxantins mit Schwefelwasserstoff, welche von Liebig und Wöhler angewendet wurde, ist nicht zweckmäßig, da man große Mengen von Flüssigkeit gebraucht und die Operation umständlich ist. Es kommt nämlich bei der Darstellung der Dialursäure alles darauf an, die Bereitung möglichst zu vereinfachen, da die Dialursäure im feuchten Zustande sich leichter an der Luft oxydiert, als man den Angaben nach glauben sollte, und man die Umwandlung derselben in Alloxantin in ganz kurzer Zeit unter dem Mikroskop verfolgen kann. Ganz alloxantinfreie Dialursäure zu erhalten, scheint mir sogar beinahe unmöglich, da selbst mit der größten Vorsicht dargestellte mit Barytwasser immer die violette Alloxantinreaktion zeigte. Besser ist die Streckersche Methode mittels Zersetzung des Alloxans durch Cyankalium. Hierbei verliert man jedoch die Hälfte des Alloxans als oxalursaures Kali, welches sich nicht weiter verwerten läßt und erhält außerdem das dialursaure Salz immer gelb gefärbt, so daß man es durch Auflösen in Kali und Fällen reinigen muß, was nicht ohne Verlust geschehen kann.

Will man sich des Alloxantins bedienen, so reduziert man dasselbe am besten mit Natriumamalgam. Man rührt zu diesem Zwecke eine nicht zu große Menge Alloxantin in einer Reibschale mit Wasser zu einem dicken Brei an und trägt unter fortwährendem Umrühren Stücke von Natriumamalgam ein. Die Masse verdickt sich dabei und man muß von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzufügen, um den breiartigen Zustand zu erhalten. Die dabei eintretende Erwärmung begünstigt die Reaktion; sie darf jedoch nicht zu weit gehen, da sich sonst die Masse färben würde. Wenn das Natriumamalgam nicht mehr einwirkt, so löst man das vollständig weiße dialursaure Natron in heißer Salzsäure und läßt die Säure auskristallisieren. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vollständig glatt vor sich:



$$N_4C_8O_7H_4 + H_2O + H_2 = 2\,N_2C_4O_4\,H_4,$$

und die Ausbeute ist die berechnete.

Bei weitem bequemer und besonders zur Darstellung im großen aus gefärbter Harnsäure geeignet ist folgende Methode, deren ich mich jetzt ausschließlich bediene:

Man verwandelt die Harnsäure nach der Schlieperschen Methode in Alloxan, indem man dieselbe mit Salzsäure anrührt und zerriebenes chlorsaures Kali in kleinen Portionen unter Umrühren einträgt, bis beinahe alle Harnsäure zersetzt ist. Der Brei von Alloxan wird dann in wenig lauwarmem Wasser gelöst, von der Harnsäure abfiltriert und bei Anwendung gefärbter Harnsäure mit reiner Tierkohle behandelt. Ich will hierbei bemerken, daß die Entfärbung mit Tierkohle von allen Harnsäurederivaten am besten beim Alloxan gelingt. Man löst nun ein der angewendeten Menge Harnsäure gleiches Gewicht Zinn in überschüssiger starker Salzsäure, fügt die noch heiße Flüssigkeit mit einem Male zur Alloxanlösung und setzt noch so viel Salzsäure hinzu, bis das Volumen auf ein Pfund verbrauchter Harnsäure vier Liter beträgt. Es ist hierbei zu beachten, daß, wenn man weniger Zinn nimmt oder die Flüssigkeiten allmählich und kalt mischt, Alloxantin auskristallisiert. Ebenfalls ist es durchaus notwendig, einen so großen Überschuß von Salzsäure anzuwenden, da sonst keine Dialursäure, sondern harte Krusten von dialursaurem Zinn auskristallisieren und unter Umständen sogar gar keine Dialursäure erhalten wird. Das dialursaure Zinn löst sich in heißer Salzsäure und kristallisiert daraus in Nadeln, wird aber durch einen großen Überschuß von starker Salzsäure zersetzt, und man kann so bei einer verunglückten Operation oft wenigstens noch einen Teil retten. Nach eintägigem Stehen ist die Dialursäure in kurzen vierseitigen Prismen auskristallisiert, die sternförmig vereinigt sind und eine, wie es scheint, der Dialursäure eigentümliche schwach gelbliche Färbung besitzen; sie wird dann schnell ausgewaschen, abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt, wenn genau nach der Vorschrift gearbeitet worden, etwa 50 Proz. der Harnsäure; aus der Mutterlauge kann nichts mehr gewonnen werden.

Darstellung der Hydurilsäure. — 9 Tle. der vollständig getrockneten Dialursäure werden mit 5 Tln. konzentriertem Glycerin, wie man es durch Abdampfen in einer Schale, bis das Thermometer 160° zeigt, erhält, in einem geräumigen Kolben übergossen und im Ölbade auf 140 bis 150° erhitzt. Es tritt hierbei eine lebhafte und gleichmäßige Kohlensäureentwickelung ein, die nach einiger Zeit nachläßt, während die flüssige Masse sich verdickt. Wenn der Inhalt des Kolbens fest geworden und kein Gas mehr entweicht, so steigert man die Temperatur auf kurze Zeit bis 160° und entfernt nach dem Erkalten das Glycerin durch Auswaschen. Das so erhaltene gelblich-weiße körnige Pulver ist saures hydurilsaures Ammoniak.

Das Glycerin wird bei dieser Reaktion nicht verändert und spielt nur die Rolle eines Lösungsmittels, indem die Dialursäure in hydurilsaures Ammoniak, Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt:



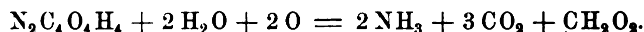
$$\underset{\text{Dialursäure}}{5\,N_2C_4O_4H_4} = \underset{\text{Hydurilsaures Ammoniak}}{2\,N_4C_8O_6(NH_4)H_5} + 3\,CO_2 + CH_2O_2.$$

Die Ameisensäure bleibt beim Glycerin und kann nach dem Verdünnen mit Wasser durch Destillation daraus erhalten werden.

Zur Bildung der Hydurilsäure werden eigentlich nur 4 Atome Dialursäure verwendet, das fünfte wird oxydiert und zerfällt in Ammoniak, Kohlen- und Ameisensäure, wie man aus den folgenden Gleichungen sieht:



$$\underset{\text{Dialursäure}}{4\,N_2C_4O_4H_4} = \underset{\text{Hydurilsäure}}{2\,N_4C_8O_6H_6} + 2\,H_2O + 2\,O.$$



$$N_2C_4O_4H_4 + 2\,H_2O + 2\,O = 2\,NH_3 + 3\,CO_2 + CH_2O_2.$$

Das entstehende Ammoniak vereinigt sich gleich mit der Hydurilsäure zu dem sauren Salze $N_4C_8O_6(NH_4)H_5$.

Um reine Hydurilsäure aus dem rohen Ammoniaksalze zu bekommen, habe ich es am zweckmäßigsten gefunden, daraus zuerst das Kupfersalz darzustellen und dieses mit Salzsäure zu zersetzen. Es ist nämlich bei diesem Salze am leichtesten, die Säure farblos und frei von der Base zu erhalten, während man bei Anwendung des Ammoniaksalzes nur durch einen Kunstgriff dahin gelangt, da das Verhalten dieses Salzes gegen starke Säuren ziemlich kompliziert ist. Das rohe hydurilsaure Ammoniak löst sich leicht und vollständig in Ammoniak auf, und Salzsäure schlägt aus dieser Lösung Hydurilsäure als amorphes, kreideweißes Pulver nieder. Versucht man aber diesen Niederschlag auszuwaschen, so wird er auf dem Filter fest und verstopft dasselbe, und übergießt man ihn mit heißem Wasser oder heißer Salzsäure, so wird er zwar kristallinisch, nimmt dabei jedoch wieder Ammoniak aus der Mutterlauge auf. Es gelingt nur dann, ammoniakfreie Säure zu erhalten, wenn man den Niederschlag mit einem Überschuß von kalter Salzsäure übergießt und das kristallinisch gewordene Pulver mit verdünnter Salzsäure auswäscht.

Schlieper, welcher seine Säure durch Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure erhielt, hat diese Schwierigkeit schon bemerkt, aber es gelang ihm nicht, alles Kali zu entfernen, wie man aus dem Verhalten derselben gegen Salpetersäure und aus dem 2 bis 3 Proz. zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt sehen kann.

Nach vielen Versuchen hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt.

Man trägt das rohe Ammoniaksalz in kochendes Wasser ein, fügt Ammoniak hinzu, bis der Geruch nicht mehr verschwindet, filtriert und setzt Kupfervitriollösung hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelgrün und setzt, wenn sie noch heiß war, schwarze wasserfreie, war sie abgekühlt, rote wasserhaltige Warzen des neutralen Kupfersalzes ab. Der Niederschlag wird dann in heiße Salzsäure eingetragen und die kristallinisch abgeschiedene Hydurilsäure mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Wäscht man mit Wasser aus, so nimmt die Hydurilsäure wieder etwas Kupfer auf und muß noch einmal mit Salzsäure behandelt werden. Die Salzsäure wird endlich durch Trocknen im Wasserbade entfernt.

Hydurilsäure. — Die nach obiger Vorschrift dargestellte, bis zu 50 Proz. der Dialursäure betragende Hydurilsäure bildet ein voluminöses weißes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche und kann durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser vollständig rein und farblos erhalten werden.

Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in kleinen vierseitigen Säulen, welche 4 aq. enthalten. In Alkohol ist sie ebenfalls sehr schwer löslich, indessen wird die wässerige Lösung nicht durch denselben gefällt.

Schwefelsäure löst die Säure ohne Veränderung, beim Versetzen mit Wasser wird aber nur ein Teil wieder abgeschieden; in Salzsäure ist sie schwerer löslich wie in Wasser und wird aus der wässerigen Lösung durch dieselbe allmählich niedergeschlagen. Aus konzentrierten heißen Lösungen mit Salzsäure niedergeschlagen, erscheint sie als ein aus kleinen rhombischen Tafeln bestehendes Pulver, welches nur 2 aq. enthält, und in derselben Form bekommt man sie, wenn man den amorphen Niederschlag, welchen Salzsäure in der ammoniakalischen Lösung hervorbringt, mit einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure übergießt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,4460 g, aus verdünnter Lösung in Nadeln kristallisiert und etwas verwittert, gaben 0,5514 CO_2 und 0,1452 H_2O.

Die Formel $N_4C_8O_6H_6 + 4$ aq. verlangt

	Berechnet	I
C	33,1	33,7
H	3,4	3,6

Die in rhombischen Tafeln kristallisierende, mit Salzsäure aus dem Ammoniaksalz erhaltene Säure verlor, bei 140° getrocknet, 6,86 Proz. Wasser; 2 aq. verlangen 6,77 Proz.

I.	0,2358 g	gaben	0,3248 CO_2	und	0,0545	H_2O.
II.	0,3480 „	„	0,4791 CO_2	„	0,0792	H_2O.
III.	0,5733 „	„	0,7945 CO_2	„	0,1278	H_2O.
IV.	0,2820 „	„	0,9833 Platinsalmiak.			

Für die Formel $N_4C_8O_6H_6$ ergibt sich hieraus:

	Berechnet	I	II	III	IV	Schlieper
C_8	37,8	37,6	37,6	37,8	—	35,6
H_6	2,4	2,6	2,5	2,5	—	2,3
N_4	22,0	—	—	—	21,8	20,8
O_6	—	—	—	—	—	—

Die Hydurilsäure wird von reduzierenden Substanzen nicht, von oxydierenden, wie Chlor, Brom, Salpetersäure, Silberoxyd, Bleisuperoxyd und Eisenchlorid, leicht zersetzt und gibt dabei sehr verschiedene Produkte. Sie verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu verändern, und ist auch gegen Alkalien sehr beständig, so daß selbst schmelzendes Kali sie nur langsam und ohne Schwärzung angreift, wobei Oxalsäure gebildet wird. Sie ist in Ammoniak, Kali und Natronlauge leicht löslich und gibt mit denselben ziemlich leicht lösliche Salze; die Salze der anderen Metalle sind schwer oder unlöslich. Die Hydurilsäure ist eine starke, zweibasische Säure und zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung von sauren Salzen, die essigsauren unter Bildung von neutralen Salzen, mit Ausnahme des Ammoniak- und Kalisalzes. Die Salze können in der Regel nicht durch doppelte Zersetzung dargestellt werden, da die Hydurilsäure eine große Neigung zur Bildung von Doppelsalzen besitzt, und man muß sich meistens der freien Säure bedienen.

Erkannt wird die Hydurilsäure am besten durch die prachtvoll dunkelgrüne Färbung, die sie und ihre Salze in Lösung mit Eisenchlorid zeigen. Die Farbe wird durch überschüssige starke Säuren und Alkalien zerstört, und ebenso durch Erhitzen, wobei sie unter Zersetzung der Hydurilsäure in Rot übergeht. Charakteristisch ist auch der kreideweiße Niederschlag, den Salzsäure in der alkalischen Lösung derselben hervorbringt, und ihr Verhalten gegen Salzsäure und chlorsaures Kali und gegen Salpetersäure, wovon nachher die Rede sein wird.

Saures hydurilsaures Ammoniak wird beim Erhitzen von Dialursäure in Glycerin fast rein, nur etwas gelblich gefärbt, erhalten. Es löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht und scheidet sich daraus nach dem Erkalten in Körnern und Krusten ab. Zur Reinigung löst man es in heißem, verdünntem Ammoniak und versetzt mit Essigsäure, wobei das Salz in kleinen oktaedrischen Kristallen, die sehr bald unförmlich werden, niederfällt. Starke Säuren entziehen demselben das Ammoniak nur teilweise, und Schlieper hat, nach seiner Beschreibung

zu urteilen, ein solches Gemenge von Hydurilsäure mit dem Ammoniaksalz für das letztere angesehen. Es enthält kein Kristallwasser und gab, bei 140⁰ getrocknet, folgende Zahlen:

I. 0,4210 g gaben 0,5440 CO_2 und 0,1290 H_2O.

Die Formel $N_4C_8O_6(NH_4)H_5$ verlangt:

	Berechnet	I
C	35,4	35,2
H	3,3	3,4

Neutrales hydurilsaures Ammoniak kristallisiert beim Abdampfen oder Erkalten einer heiß gesättigten Lösung des sauren Salzes in Ammoniak. Beim schnellen Erkalten erhält man es in Nadeln, die 2 aq. enthalten, und in derselben Form wird es durch Schwefelammonium, worin es vollständig unlöslich ist, gefällt. Beim Stehen oder Abdampfen bilden sich große Kristalle, welche 4 aq. enthalten und an der Luft unter Wasser- und Ammoniakverlust verwittern. In Wasser ist es ziemlich, in Ammoniak sehr leicht löslich und wird daraus durch Alkohol vollständig in amorphen Flocken und Nadeln gefällt.

Mit Schwefelammonium gefällte Nadeln:

I. 0,2370 g gaben 0,2767 CO_2 und 0,1017 H_2O.
II. 0,2032 „ „ 0,8958 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6(NH_4)_2H_4 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
C_8	31,4	31,8	—
H_{14}	4,6	4,8	—
N_6	27,4	—	27,6
O_7	—	—	—

Große glänzende, beim Stehen erhaltene Kristalle, welche ein wenig verwittert waren:

I. 0,3295 g gaben 0,3453 CO_2 und 0,1622 H_2O[1]).
II. 0,4240 „ „ 1,6487 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6(NH_4)_2H_4 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
C_8	28,0	28,5	—
H_{16}	5,3	5,4	—
N_6	24,5	—	24,4
O_8	—	—	—

Ich verdanke der Güte des Herrn Professor Rammelsberg eine Messung und Bestimmung dieser Kristalle und teile im folgenden die Resultate derselben mit.

---

[1]) Mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt.

Hydurilsaures Ammoniak. — Die Kristalle gehören dem zwei- und eingliederigen System an.

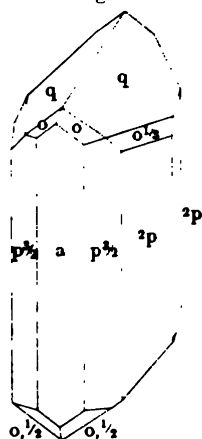


Fig. 1.

Gemessen sind die Winkel:

$p^{3/2} : p^{3/2}$ über $a = 89^\circ$
$q : q = 113^\circ\,15'$
$q : a = 106^\circ\,30'$

daraus berechnet:

für o das Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}0821 : 1 : 0{,}7003$
$o^{1/3} = a : {}^1\!/_3 b : c$
$o_{,}^{1/2} = {}^1\!/_2 a' : b : c$
$p^{3/2} = a : {}^3\!/_2 b : \infty c$
${}^2p = 2a : b : \infty c$
$q = b : c : \infty a$
$a = a : \infty b : \infty c$

		Berechnet	Beobachtet	
$o : o$	=	123° 8′	—	
$o : a$	=	123 54	124° 30′	
$o : q$	=	162 36	163	
$o^{1/3} : o^{1/3}$	=	62 54	—	
$o^{1/3} : a$	=	109 25	110 20	
$: o$	=	149 53	—	
$o_{,}^{1/2} : o_{,}^{1/2}$	=	117 4	—	
$o_{,}^{1/2} : a'$	=	114 29	114	
$: q$	=	139 1	140 25	
$: o$	=	121 37	—	
$p^{3/2} : p^{3/2} - a$	=	—	89 0	gemessen
$: b$	=	91 0	91 0	
$p^{3/2} : a$	=	134 30	134 15	
${}^2p : {}^2p - a$	=	36 16	—	
$: b$	=	143 44	143	
${}^2p : a$	=	108 8	108 0	
$: p^{3/2}$	=	153 38	153 25	
$q : q - c$	=	—	113 15	gemessen
$- b$	=	66 45	—	
$q : a$	=	—	106 30	gemessen

Hydurilsaures Kali konnte nicht erhalten werden, da Essigsäure aus der kalischen Lösung Hydurilsäure fällt, die veränderliche Mengen von Kali enthält. Ebenso erhält man auf Alkoholzusatz eine Substanz mit mehr Kali. als dem neutralen Salze zukommt. Es ist jedenfalls auffallend. daß die Hydurilsäure so geringe Verwandtschaft zum Kali zeigt. obgleich sie sich darin sehr leicht löst.

Hydurilsaures Natron ist dagegen eine schöne und beständige Verbindung. die man am besten so darstellt. daß man eine Lösung von Hydurilsäure in starker Natronlauge mit Essigsäure ansäuert und mit Alkohol versetzt. Das neutrale Salz scheidet sich dann in farblosen kleinen und glänzenden Prismen aus. die in kaltem Wasser ziemlich in heißem leicht löslich sind. Das saure Salz scheint nicht zu existieren.

Die Analyse ergab:

I. 1,0395 g verloren 0,2025 aq.
II. 0,3208 „ gaben 0,1215 schwefelsaures Natron.

Die Formel $N_4C_3O_6Na_2H_4 + 8$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
8 aq.	19,5	19,5	—
Na_2	12,4	—	12,3

Saurer hydurilsaurer Kalk setzt sich beim Vermischen von Hydurilsäure und Chlorcalciumlösung in kleinen, glänzenden Prismen ab, die in Wasser unlöslich sind.

I. 0,4557 g gaben 0,0985 schwefelsauren Kalk.
II. 0,3305 „ „ 0,0705 „ „

Die Formel $N_4C_3O_6CaH_5 + 8$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
Ca	6,5	6,4	6,3

Neutraler hydurilsaurer Kalk entsteht aus Hydurilsäure und essigsaurem Kalk als amorpher weißer Niederschlag, der beim Stehen kristallinisch wird. Dieses Salz scheint 6 aq. zu enthalten und 2 aq. bei 130° zu verlieren.

I. 0,9364 g, bei 130° getrocknet, verloren 0,0577 aq.
II. 0,4195 „ gaben 0,1685 schwefelsauren Kalk.

Die Formel $N_4C_3O_6Ca_2H_4 + 6$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
2 aq.	5,2	6,0	—
2 Ca	11,6	—	11,8

Die bei 130° getrocknete Substanz gab:

III. 0,3197 g gaben 0,1337 schwefelsauren Kalk.

Die Formel $N_4C_3O_6Ca_2H_4 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	III
2 Ca	12,2	12,3

Neutraler hydurilsaurer Baryt fällt als amorpher Niederschlag, der bald kristallinisch wird, beim Zusatz von heißer Hydurilsäurelösung zu essigsaurem Baryt.

I. Das Salz verliert bei 220° 4,2 Proz. Wasser.
II. 0,3596 g gaben 0,2054 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $N_4C_3O_6Ba_2H_4 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
2 aq.	4,4	4,2	—
2 Ba	33,6	—	33,6

Das Ammoniaksalz, mit Chlorbaryum gefällt, gibt eine in Nadeln kristallisierende Doppelverbindung mit diesem letzteren.

Saures hydurilsaures Zink kristallisiert aus einer mit Chlor-

zink versetzten Hydurilsäurelösung in schönen, federartig gruppierten Nadeln von lebhaftem Glanze.

I. 0,2873 g gaben 0,0318 Zinkoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6ZnH_5$ verlangt:

	Berechnet	I
Zn	9,1	8,9

Neutrales hydurilsaures Zink fällt beim Vermischen von Hydurilsäure mit überschüssiger Zinklösung als weißer amorpher Niederschlag, der kristallinisch wird.

I. 1,2932 g verloren 0,1455 aq.
II. 0,4445 „ gaben 0,1018 Zinkoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6Zn_2H_4 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
4 aq.	10,2	11.2	—
2 Zn	18,4	—	18,4

Das getrocknete Salz lieferte folgende Zahlen:

III. 0,3447 g gaben 0,089 Zinkoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6Zn_2H_4$ verlangt:

	Berechnet	III
2 Zn	20,5	20,8

Saures hydurilsaures Kupfer entsteht beim Eintragen von essigsaurem Kupfer in überschüssige Hydurilsäurelösung oder beim Vermischen der letzteren mit Kupfervitriol. Aus konzentrierter Lösung fällt es als feine, gelbe Nadeln, aus verdünnter kristallisiert es in dünnen Prismen von glänzender, gelber Farbe. Überschüssige starke Säuren zersetzen das Salz. Es verliert beim Erhitzen 8 aq. und verwandelt sich in ein rotes Pulver von wasserfreiem Salz, das man auch beim Vermischen heißer Lösungen erhält.

I. 1,6200 g verloren 0,3350 aq.
II. 0,2057 „ gaben 0,0225 Kupferoxyd.
III. 0,5700 „ „ 0,0640 „

Die Formel $N_4C_8O_6CuH_5 + 8$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III
8 aq.	20,2	20,7	—	—
Cu	8,9	—	8,7	9,0

Das getrocknete Salz gab:

IV. 0,2910 g gaben 0,0415 Kupferoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6CuH_5$ verlangt:

	Berechnet	IV
Cu	11,1	10,9

Neutrales hydurilsaures Kupfer wird erhalten durch Eintragen von Hydurilsäure in überschüssiges essigsaures Kupfer, oder

durch Vermischen des neutralen Ammoniak- oder Natronsalzes mit Kupfervitriol. In kalten verdünnten Lösungen entsteht ein roter, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag von wasserhaltigem, in warmen und konzentrierten ein dunkel braunroter von wasserfreiem Salz. Das rote Salz verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasserverlust ebenfalls in das braune, nimmt aber in Berührung mit Wasser dieses wieder auf. Von heißer überschüssiger Salzsäure wird es vollständig in Hydurilsäure und Chlorkupfer zersetzt. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 1,0390 g verloren 0,1965 aq.
II. 0,3195 „ gaben 0,0630 Kupferoxyd.
III. 0,3050 „ „ 0,0595 „
IV. 0,3152 „ „ mit Natronkalk 0,7450 Platinsalmiak.
V. 0,3752 „ „ 0,8940 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6Cu_2H_4 + 8$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV	V
8 aq.	18,6	18,9	—	—	—	—
2 Cu	16,4	—	15,7	15,6	—	—
4 N	14,2	—	—	—	14,8	14,9

Hydurilsaures Eisenoxydul ist ein weißer Niederschlag, der bald grün wird.

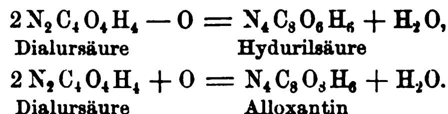
Hydurilsaures Eisenoxyd ist ein dunkelgrüner Niederschlag, der sich beim Vermischen von Ammoniak- oder Natronsalz mit Eisenchlorid bildet und sehr leicht zersetzbar ist. Auf der Entstehung dieses Salzes beruht die grüne Färbung, welche Hydurilsäurelösung mit Eisenchlorid zeigt und die das beste Erkennungsmittel für Hydurilsäure ist.

Hydurilsaures Blei ist ein in Essigsäure unlöslicher, in Salpetersäure löslicher weißer Niederschlag, den Hydurilsäure in Bleizucker hervorbringt.

Hydurilsaures Silber. — Essigsaures Silber gibt mit Hydurilsäure kleine glänzende Prismen, die leicht grau werden; mit hydurilsaurem Ammoniak erhält man in der Kälte einen weißen Niederschlag, in der Wärme Kristalle, die sich aber gleich unter Zersetzung schwärzen. Schliepers Analysen dieses Salzes zeigen auch, daß er eine veränderte Substanz in Händen gehabt, da der Silbergehalt viel zu hoch, der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde. Beim Kochen des hydurilsauren Silbers mit Wasser wird das Silber reduziert, und es entsteht durch Oxydation der Hydurilsäure eine neue Säure, die ich noch nicht näher untersucht habe, aber vorläufig Oxyhydurilsäure nennen will. Man erhält dieselbe Säure beim Erhitzen der Hydurilsäure mit Eisenchlorid, und sie ist leicht an der blutroten Färbung zu erkennen, die sie mit letzterem zeigt und die der Farbe des Rhodaneisens gleicht.

Die Entstehung der Hydurilsäure aus der Dialursäure steht in einem sehr einfachen Verhältnis zur Bildung des Alloxantins aus derselben. Wie nämlich die Dialursäure in jenem Falle Sauerstoff abgibt,

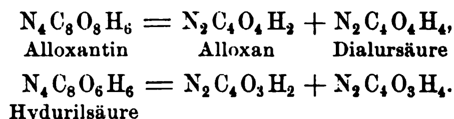
so nimmt sie in diesem Sauerstoff auf, beide Male unter Austritt von Wasser:



$$2\,N_2C_4O_4H_4 - O = N_4C_8O_6H_6 + H_2O,$$
Dialursäure — Hydurilsäure

$$2\,N_2C_4O_4H_4 + O = N_4C_8O_8H_6 + H_2O.$$
Dialursäure — Alloxantin

Aber auch die Konstitution dieser beiden Körper scheint eine ähnliche zu sein. Denn gerade wie Alloxantin sich leicht in Alloxan und Dialursäure spaltet, so zerfällt auch Hydurilsäure unter dem Einflusse starker Oxydationsmittel in zwei Gruppen, die nur die Hälfte des Stickstoffs und Kohlenstoffs haben. Rauchende Salpetersäure gibt z. B. damit Alloxan, und Brom neben diesem noch eine besondere Substanz, das Alloxanbromid, $N_2C_4O_3H_2Br_2$. Man ist also berechtigt, die Formel der Hydurilsäure nach dem Vorbild des Alloxantins aus zwei Teilen zusammenzusetzen, welche sich nur durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff vom Alloxan und der Dialursäure unterscheiden:



$$N_4C_8O_8H_6 = N_2C_4O_4H_2 + N_2C_4O_4H_4,$$
Alloxantin — Alloxan — Dialursäure

$$N_4C_8O_6H_6 = N_2C_4O_3H_2 + N_2C_4O_3H_4.$$
Hydurilsäure

Die Natur der beiden Bestandteile der Hydurilsäure kann nur durch das Studium ihrer Abkömmlinge aufgeklärt werden, weshalb ich mich zunächst zu diesen wende.

Bichlorhydurilsäure.

Man erhält dieses Substitutionsprodukt durch Eintragen von chlorsaurem Kali in einen Brei von Hydurilsäure und starker Salzsäure. Man setzt das zerriebene Salz in kleinen Portionen unter Umrühren zu, bis man keine Veränderung mehr bemerkt und Euchlorin sich reichlich entwickelt, und wäscht dann das schneeweiße Pulver von Chlorhydurilsäure mit Wasser aus. Diese Säure ist in kaltem und heißem Wasser sehr schwer löslich; man benutzt daher zum Umkristallisieren zweckmäßig ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Trockene Chlorhydurilsäure wird nämlich von dieser sehr wenig angegriffen und kann damit selbst im Wasserbade erwärmt werden, verdickt sich aber dabei und gibt dann nach vorsichtigem Vermischen mit Wasser kleine rhombische Kristalle, welche 4 aq. enthalten. Sie ist außerordentlich beständig in sauren Flüssigkeiten, wird von Chlor nicht, von Salpetersäure selbst in der Wärme nur langsam unter Bildung von Dilitursäure angegriffen, von Alkalien dagegen leicht zersetzt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 3,6168 g verloren bei 120° 0,3770 aq., welches aber etwas Salzsäure enthielt. Die Chlorbestimmungen gaben daher keine ganz übereinstimmenden Resultate.

II. 0,5318 g gaben 0,5230 CO_2 und 0,1238 H_2O.
II. 0,3462 „ „ 0,8528 Platinsalmiak.
III. 0,5088 „ „ 0,4962 CO_2 und 0,1105 H_2O.
III. 0,2348 „ „ 0,5790 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6Cl_2H_4 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III
4 aq.	10,0	10,4	—	—
C_8	26,7	—	27,0	26,6
H_8	2,2	—	2,6	2,4
N_4	15,5	—	15,4	15,5
Cl_2	—	—	—	—
O_6	—	—	—	—

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab:

IV. 0,3325 g gaben 0,3646 CO_2 und 0,0462 H_2O.
IV. 0,2760 „ „ 0,7685 Platinsalmiak.
V. 0,3600 „ „ 0,3923 CO_2 und 0,0475 H_2O.
V. 0,6990 „ „ 1,9345 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6Cl_2H_4$ verlangt:

	Berechnet	IV	V
C_8	29,7	29,9	29,7
H_4	1,3	1,5	1,5
N_4	17,3	17,4	17,3
Cl_2	—	—	—
O_6	—	—	—

Die Bichlorhydurilsäure ist eine starke zweibasische Säure. Sie löst sich in den Alkalien besonders in der Wärme und wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt. Die Lösung färbt sich beim Kochen rot, es entsteht Chlormetall und eine Säure, die ich noch nicht untersucht habe.

Neutrales bichlorhydurilsaures Kali kristallisiert aus einer in der Wärme mit der Säure gesättigten Kalilauge in schönen kleinen sechsseitigen Tafeln. Beim Zusammenbringen von Chlorhydurilsäure mit konzentrierter Lauge erhält man es unter Erwärmung als kristallinisches weißes Pulver. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Es verliert bei 120° sein Kristallwasser nicht und färbt sich bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung rot.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,5759 g gaben 0,2320 schwefelsaures Kali.
II. 0,5315 g gaben, mit Kalk geglüht, 0,3522 Chlorsilber.

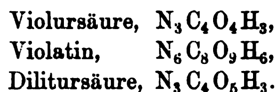
Die Formel $N_4C_8O_6Cl_2K_2H_2 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
2 K	17,9	18,06	—
2 Cl	16,3	—	16,38

Einwirkung der Salpetersäure auf Hydurilsäure.

Löst man Hydurilsäure in rauchender Salpetersäure, so kristallisiert nach einiger Zeit reines Alloxan aus. Salpetersäure von gewöhnlicher

Konzentration liefert aber neben diesem Körper noch drei andere Substanzen, die sich in folgender Reihenfolge bilden:



Violursäure, $N_3C_4O_4H_3$,
Violatin, $N_6C_8O_9H_6$,
Dilitursäure, $N_3C_4O_5H_3$.

Läßt man die Reaktion sich in der Wärme vollenden, so erhält man nur das Endprodukt, die Dilitursäure, welche nicht mehr von Salpetersäure angegriffen wird; unterbricht man dieselbe aber früher, so bekommt man ein Gemenge, das je nach der Dauer der Einwirkung verschieden zusammengesetzt ist. Da diese Substanzen durch Umkristallisieren nur schwierig und unvollständig voneinander getrennt werden können, so erfordert die Darstellung der beiden ersten, der Violursäure und des Violantins, besondere Vorsichtsmaßregeln.



Violursäure, $N_3C_4O_4H_3$.

Übergießt man Hydurilsäure mit Salpetersäure von etwa 1,2 spez. Gewicht, so färbt sich dieselbe nach einigen Minuten gelb, und nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde ist die Hydurilsäure in ein gelbliches kristallinisches Pulver verwandelt, welches ein Gemenge von Violursäure mit etwas Violantin und unzersetzter Hydurilsäure ist. Die Bildung der Violursäure findet nach folgender Gleichung ohne alle Gasentwickelung statt:



$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + NO_3H = \underset{\text{Violursäure}}{N_3C_4O_4H_3} + \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + H_2O.$$

Salpetrige Säure wirkt ganz ebenso und es gelingt damit auch nicht, die Reaktion gerade bei der Violursäure festzuhalten, offenbar, weil diese Substanz ebenso leicht wie die Hydurilsäure selber davon weiter verändert wird.

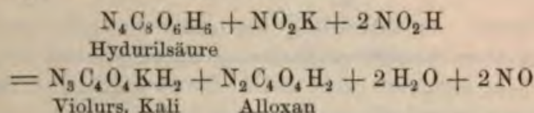
Die Violursäure kann man nun aus dem so erhaltenen Gemenge durch Umkristallisieren und Aussuchen der leicht kenntlichen Kristalle derselben absondern; es ist jedoch zweckmäßiger, folgendes Verfahren einzuschlagen.

Man versetzt die wässerige Lösung der mit Violantin verunreinigten Violursäure mit Chlorbaryum in kleinem Überschuß und fügt dann noch so viel Barytwasser hinzu, bis die gelbe Farbe eben anfängt ins Rötliche überzugehen, filtriert nach 24stündigem Stehen den dilitursauren Baryt ab, fällt aus der Lösung den Baryt mit Schwefelsäure genau aus und dampft bei 60° ein, bis sich Kristalle zeigen. Nach einigem Stehen findet man die Violursäure in kleinen glänzenden oder in großen spitzen Oktaedern auskristallisiert, die eine gelbliche Färbung besitzen und viel Ähnlichkeit mit Schwefelkristallen haben. Diese Methode beruht darauf, daß das Violantin mit Chlorbaryum in Violursäure und dilitursauren Baryt zerfällt, welcher in Wasser unlöslich ist.

Da man hierbei die ganze Menge Violursäure, welche in Dilitur-

säure verwandelt worden, verliert, so ist die Darstellung mit salpetrigsaurem Kali vorteilhafter.

Dieses Salz verwandelt nämlich die Hydurilsäure in violursaures Kali nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + NO_2K + 2\,NO_2H$$
$$= \underset{\text{Violurs. Kali}}{N_3C_4O_4KH_2} + \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + 2\,H_2O + 2\,NO$$

und das letztere wird nicht wie die freie Violursäure von salpetriger Säure angegriffen, so daß bei dieser Reaktion kein Violantin und keine Dilitursäure entstehen kann.

Zur Darstellung auf diesem Wege rührt man Hydurilsäure mit Wasser zu einem dünnen Brei an und fügt eine Lösung von salpetrigsaurem Kali (wie man es durch Schmelzen von Salpeter mit Blei erhält) hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Erwärmt man dann die rote Masse auf dem Wasserbade, so färbt sie sich tief veilchenblau, indem violursaures Kali entsteht. Man fügt nun abwechselnd Essigsäure und salpetrigsaures Kali hinzu, bis sich dabei nur noch eine schwache Gasentwickelung zeigt, läßt erkalten und filtriert die rote Mutterlauge von den prachtvoll dunkelblauen Blättchen des violursauren Kalis ab. Das mit Wasser gewaschene Salz löst man in der Wärme darin, setzt überschüssiges Chlorbaryum hinzu und zerlegt den in heißem Wasser suspendierten roten Niederschlag von violursaurem Baryt genau mit Schwefelsäure. Die abfiltrierte Flüssigkeit liefert nach dem Abdampfen bei 60 bis 70^0 Kristalle von reiner Violursäure, deren Menge $^3/_5$ der angewendeten Hydurilsäure beträgt.

Der Zusatz von Essigsäure bei dieser Bereitung ist notwendig, weil einerseits die Hydurilsäure in alkalischer Lösung nicht von salpetrigsaurem Kali zersetzt wird, und andererseits das freie Kali des salpetrigsauren Salzes zerstörend auf das violursaure einwirkt. Man muß jedoch einen zu großen Überschuß vermeiden, da sonst die Violursäure in Freiheit gesetzt wird.

Die Lösung der Violursäure muß bei 60^0 eingedampft werden, da sie sich beim Kochen zersetzt. Man darf nicht versuchen, durch Verdunstung größere Kristalle zu ziehen, weil sie selbst im Vakuum sehr große Neigung zum Verschimmeln besitzt.

Die Violursäure kristallisiert entweder in kleinen glänzenden oder in großen, oft $^1/_4$ Zoll langen Oktaedern. Die letzteren unterscheiden sich zwar weder durch Wassergehalt noch durch Kristallform von den kleinen, werden aber dennoch bald undurchsichtig, während diese sich vollständig durchsichtig erhalten.

Herr Professor Rammelsberg hat diese Kristalle gemessen und die Güte gehabt, mir folgendes darüber mitzuteilen. „Die Violursäure kristallisiert anscheinend im zweigliedrigen System. Das Rhomben-

oktaeder *o* findet sich in der Regel allein, nur zuweilen mit Abstumpfung der schärferen Endkanten durch das zweite Paar *q*.

$$o = a : b : c$$
$$q = b : c : \infty\ a.$$

Die größeren, undurchsichtig werdenden Kristalle sind häufig in der Richtung einer stumpferen Endkante unsymmetrisch verlängert.

		Berechnet	Beobachtet
o	2 *A* = Winkel in der stumpfen Endkante .	—	*105° 30′
	2 *B* = „ „ „ schärferen „ .	85° 44′	85 14
	2 *C* = „ „ „ Seitenkante	—	*143 48
	o : *q* = ...	132 52	132 (ungefähr)

An den kleineren durchsichtig gebliebenen Kristallen fand sich:

$$2\,A = 104^1/_2 \text{ bis } 106^0$$
$$2\,C = 143^0\,10'.“$$

Die Violursäure ist in kaltem Wasser ziemlich, in heißem leicht löslich und wird durch Alkohol nicht aus der Lösung gefällt. Aus Wasser und Alkohol kristallisiert sie mit 2 aq., welche sie über 100° verliert. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich mit Entwickelung salpetriger Dämpfe und hinterläßt einen braunroten Rückstand. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,781 g, erhalten durch Umkristallisieren der mit Salpetersäure und Hydurilsäure in der Kälte erhaltenen Substanz aus Alkohol, verloren bei 100° 0,0800 aq.

II. 0,4192 g derselben getrockneten Substanz gaben 0,4751 CO_2, die Wasserbestimmung ging verloren.

III. 1,4493 g, erhalten durch Zersetzung von Violantin mit Chlorbaryum, verloren bei 110° 0,1508 aq.

IV. 0,3005 g derselben getrockneten Substanz gaben 0,3395 CO_2 und 0,0565 H_2O.

V. 2,8204 g, dargestellt mit salpetrigsaurem Kali nach der oben beschriebenen Methode, verloren bei 115° 0,2928 aq.

VI. 0,2717 g derselben trockenen Substanz gaben 0,3068 CO_2 und 0,0518 H_2O.

VII. 0,2530 g derselben Substanz gaben nach Dumas[1]) 58 ccm Stickstoff bei 764,7 mm Barometerstand und 11° C = 0,069 53 N.

VIII. 0,2350 g derselben Substanz gaben 54 ccm bei 766,8 mm Barometerstand und 11° C = 0,065 197 N.

IX. 0,4368 g derselben Substanz gaben 97,5 ccm bei 773,6 mm Barometerstand und 9° C = 0,119 34 N.

Die Formel $N_3C_4O_4H_3 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	III	V
2 aq.	10,3	10,2	10,4	10,4

---

[1]) Der Stickstoff kann in den Produkten der Einwirkung der Salpetersäure auf Hydurilsäure nicht mit Natronkalk bestimmt werden, da es Nitrokörper sind. Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt und die Kohlensäure aus Bleiweiß entwickelt.

Die Formel $N_3C_4O_4H_3$ verlangt:

	Berechnet	II	IV	VI	VII	VIII	IX
C_4	30,6	30,9	30,8	30,8	—	—	—
H_3	2,0	—	2,1	2,1	—	—	—
N_3	26,8	—	—	—	27,7	27,6	27,3
O_4	—	—	—	—	—	—	—

Die Violursäure ist eine einbasische Säure; sie zersetzt essigsaure Salze, aber nicht Chlormetalle. Die Salze derselben sind ausgezeichnet durch ihre prachtvolle und mannigfaltige Färbung.

Violursaures Ammoniak wird am leichtesten aus Violursäure und essigsaurem Ammoniak erhalten und bildet schöne dunkelblaue prismatische Kristalle, die wasserfrei sind.

0,3183 g gaben 0,3218 CO_2 und 0,1079 H_2O.

Die Formel $N_3C_4O_4(NH_4)H_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C_4	27,3	27,6
H_6	3,4	3,6
N_4	—	—
O_4	—	—

Violursaures Kali erhält man nach der oben beschriebenen Methode aus Hydurilsäure und salpetrigsaurem Kali. Man bekommt dies Salz sogleich vollkommen rein in tiefblauen Prismen oder Blättern, die in heißem Wasser viel leichter wie in kaltem mit veilchenblauer Farbe löslich sind und daraus nach dem Erkalten in blauen Prismen auskristallisieren. Zwischen 115 und 120° verliert das Salz sein Kristallwasser und nimmt dabei eine grünlichblaue Farbe an. Kalilauge färbt die violette Lösung rot (umgekehrt wie beim Murexid); es gelang aber nicht, ein basischeres Salz zu erhalten. Zur Analyse war dasselbe einmal aus Wasser umkristallisiert worden.

I. 1,1464 g verloren bei 120° 0,1818 aq.

Die Formel $N_3C_4O_4KH_2 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	I
4 aq.	15,6	15,9

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

II. 0,3896 g gaben 0,3552 CO_2 und 0,0425 H_2O.
III. 0,4030 „ „ 0,3704 CO_2 und 0,0440 H_2O.
IV. 0,3237 „ „ nach Dumas 60 ccm Stickstoff bei 753,2 mm Barometerstand und 11° C = 0,070 85 N.
V. 0,2628 g gaben 0,1158 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_3C_4O_4KH_2$ verlangt:

	Berechnet	II	III	IV	V
C_4	24,9	24,9	25,06	—	—
H_2	1,0	1,2	1,2	—	—
N_3	21,6	—	—	21,9	—
K	20,0	—	—	—	19,6
O_4	—	—	—	—	—

Das violursaure Kali wird von Salzsäure zersetzt, aus der Lösung kristallisiert aber nicht Violursäure, sondern eine Verbindung derselben mit Chlorkalium und Salzsäure aus. Man erhält diese Substanz durch Eintragen von violursaurem Kali in heiße konzentrierte Salzsäure in großen, glänzenden, farblosen Prismen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich sind und an der Luft schnell verwittern. Mit essigsaurem Kali erhält man daraus wieder unverändertes violursaures Kali.

Zur Analyse diente eine Substanz, die mit Alkohol gewaschen war und nur kurze Zeit unter dem Exsiccator gelegen hatte.

I. 0,3875 g gaben 0,2675 Chlorsilber.
II. 0,4263 „ „ 0,1154 schwefelsaures Kali.

Die Formel $2 (N_3 C_4 O_4 H_3 + KCl) + HCl + 12$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
2 K	12,5	12,1	—
3 Cl	17,0	—	17,1

Beim Trocknen zwischen 100 und 110° geht mit dem Kristallwasser zugleich die Salzsäure fort und es bleibt die Verbindung



$$N_3 C_4 O_4 H_3 + KCl,$$

wie folgende Analyse zeigt:

	Berechnet	Gefunden
K	16,8	16,3
Cl	15,3	15,2

Violursaures Natron kristallisiert beim Vermischen von Violursäurelösung mit essigsaurem Natron in roten, aus kurzen Nadeln bestehenden Warzen, die in heißem Wasser leicht löslich sind.

Violursaure Magnesia. — Dieses Salz wird in schönen purpurroten Kristallen erhalten, wenn man eine Lösung von Violursäure mit essigsaurer Magnesia, oder von violursaurem Kali mit schwefelsaurer Magnesia vermischt. Aus verdünnten warmen Lösungen scheiden sich beim Erkalten mit dem bloßen Auge erkennbare, harte und glänzende Kristalle aus, von rhombischer Form mit sehr spitzem Winkel. Das zur Analyse verwendete Salz war aus dem Kalisalz dargestellt worden und verlor sein Kristallwasser zwischen 115 und 130°, indem es sich ziegelrot färbte.

I. 0,5138 g verloren 0,1236 aq.
II. 0,3814 g gaben beim Glühen 0,0414 Magnesia.

Die Formel $N_3 C_4 O_4 Mg H_2 + 6$ aq. verlangt:

	Berechnet	I
6 aq.	24,3	24,25

und die getrocknete Verbindung $N_3 C_4 O_4 Mg H_2$:

	Berechnet	II
Mg	7,1	7,3

Violursaurer Kalk kristallisiert in ziegelroten Kristallen beim Vermischen von Violursäure mit essigsaurem Kalk.

Violursaurer Baryt kristallisiert in schönen glänzenden quadratischen Tafeln mit abgestumpften Ecken beim Vermischen einer Lösung von violursaurem Kali mit Chlorbaryum und dient zur Darstellung der Violursäure. Das Salz ist schön rot gefärbt, in kaltem Wasser beinahe unlöslich und wird von verdünnter Schwefelsäure leicht zersetzt.

I. 1,2865 g Substanz verloren zwischen 130 bis 150° 0,1805 aq.
II. 0,384 g getrocknete Substanz gaben 0,1982 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $N_3C_4O_4BaH_2 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	I
4 aq.	13,8	14,0

und die Formel $N_3C_4O_4BaH_2$:

	Berechnet	II
Ba	30,3	30,3

Violursaures Eisenoxydul. — Violursäure bringt in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxydul eine tief dunkelblaue Färbung hervor, welche intensiver ist wie die, welche Alloxan unter denselben Verhältnissen erzeugt. Bei Zusatz von Alkohol scheidet sich das violursaure Eisenoxydul in ziemlich großen sechsseitigen Tafeln von rotem Metallglanz aus, die sich in Wasser leicht mit dunkelblauer Farbe lösen.

Violursaures Kupfer ist ein olivengrüner amorpher, violursaures Silber ein violetter gelatinöser Niederschlag.

Violursaures Blei fällt beim Vermischen einer Lösung von Violursäure oder violursaurem Kali mit Bleizucker in schön roten kleinen Kristallen aus.

I. 753 g verloren bei 130° 0,0911 aq.

Die Formel $N_3C_4O_4PbH_2 + 4$ aq verlangt:

	Berechnet	I
4 aq.	12,2	12,2

Das getrocknete, tief dunkelrot gewordene Salz gab bei der Bleibestimmung:

II. 0,3293 g gaben 0,2000 schwefelsaures Blei.

Die Formel $N_3C_4O_4PbH_2$ fordert:

	Berechnet	II
Pb	40,0	41,5

Die Versuche, ein basischeres Bleisalz darzustellen, führten zu keinem entschiedenen Resultat. Bleiessig gab nämlich mit Violursäure einen rötlichen Niederschlag, der nach einiger Zeit kristallinisch wurde und 68 Proz. Blei und 0,5 Proz. Wasserstoff enthielt, und diese Zahlen stimmen mit keiner Formel überein (am besten noch mit $N_3C_4O_4Pb_2H + PbHO$, welche 64 Proz. Blei und 0,4 Proz. Wasserstoff verlangt). Es scheint hiernach jedoch, als ob noch ein Atom Wasserstoff in der

Violursäure durch Metalle ersetzbar wäre, worauf auch die rote Färbung des violursauren Kalis mittels Kalilauge hinweist.

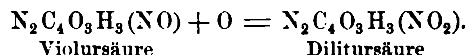
Die Violursäure ist von den meisten anderen Derivaten der Harnsäure leicht durch die Färbung ihrer Salze zu unterscheiden. Nur die blaue Färbung mit Eisenoxydulsalzen stimmt ganz mit dem Verhalten des Alloxans gegen essigsaures Eisenoxydul überein. Die gefärbten Verbindungen des Alloxantins mit Baryt und Kali unterscheiden sich außer ihrer großen Unbeständigkeit auch durch eine blauere Farbe, die löslichen Verbindungen der Purpursäure dadurch, daß sie mit Kalilauge veilchenblau werden, während violursaures Kali damit rot wird.

Die Violursäure verhält sich gegen Natronkalk wie ein Nitrokörper, indem nicht aller Stickstoff als Ammoniak austritt. Beim Erhitzen derselben entwickeln sich ferner salpetrige Dämpfe und mit Chlorkalk erwärmt gibt sie Chlorpikrin. Es kann also kein Zweifel obwalten, daß man es mit einer Nitrosubstanz zu tun hat und es fragt sich nur, in welcher Form die Nitrogruppe darin enthalten ist. Das Verhalten gegen Brom klärt dieses völlig auf. Bringt man dasselbe nämlich in eine konzentrierte Lösung von Violursäure, so verschwindet es, indem sich salpetrige Dämpfe entwickeln und es scheiden sich Kristalle von Alloxanbromid aus:



$$\underset{\text{Violursäure}}{N_2C_4O_3H_3(NO)} + Br_4 = \underset{\text{Alloxanbromid}}{N_2C_4O_3H_2Br_2} + NOBr + BrH.$$

Wahrscheinlich bildet sich zuerst, wie es in der Gleichung steht, eine Bromverbindung des Stickoxyds, die aber sogleich nach **Landolts** Untersuchungen mit Wasser in Bromwasserstoff und Oxyde des Stickstoffs zerfällt. Hiernach stellt sich also die Violursäure als ein Nitrososubstitutionsprodukt einer Säure $N_2C_4O_3H_4$ dar, welche ich Barbitursäure genannt habe, eine Ansicht, die durch die weitere Einwirkung der Salpetersäure auf Violursäure vollständig bestätigt wird. Bei dieser Reaktion bildet sich nämlich durch einfache Addition eines Atoms Sauerstoff Dilitursäure, welche ganz dieselbe Konstitution wie die Violursäure hat, nur daß sie NO_2 anstatt der Gruppe NO enthält:

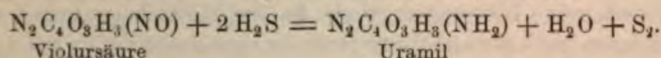


$$\underset{\text{Violursäure}}{N_2C_4O_3H_3(NO)} + O = \underset{\text{Dilitursäure}}{N_2C_4O_3H_3(NO_2)}.$$

Mit anderen Worten, es entsteht aus der Nitroso- die Nitrobarbitursäure. Ein besonderes Interesse verdient hierbei noch der Umstand, daß die Salze der Violursäure alle prachtvoll gefärbt, während die der Dilitursäure nur weiß oder gelb sind. Und man kann dies als einen sicheren Beweis betrachten, daß man es wirklich mit einem Derivat des Stickoxyds zu tun hat, da sich alle Verbindungen dieses merkwürdigen Körpers durch eine intensive Färbung auszeichnen, während die Nitrokörper in der Regel nur eine weiße oder gelbe Farbe besitzen.

Reduzierende Substanzen verwandeln die Nitrosogruppe der Violursäure in die Amidogruppe und geben Uramil. Leitet man z. B. Schwefel-

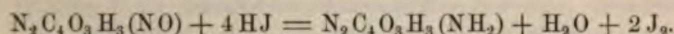
wasserstoff in eine Lösung von Violursäure, so fällt ein Gemenge von Schwefel und Uramil als ein gelblichweißes Pulver nieder:



$$N_2C_4O_3H_3(NO) + 2H_2S = N_2C_4O_3H_3(NH_2) + H_2O + S_2.$$

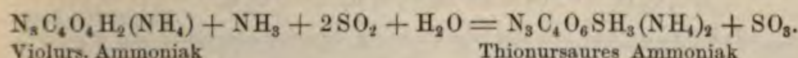
Violursäure — Uramil

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure wirkt sehr energisch auf Violursäure ein, es scheidet sich Jod aus und die ganze Masse erstarrt zu einem Brei von Uramil:



$$N_2C_4O_3H_3(NO) + 4HJ = N_2C_4O_3H_3(NH_2) + H_2O + 2J_2.$$

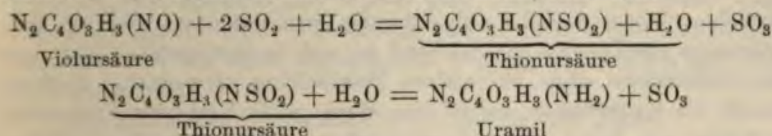
Violursäure gibt mit schwefligsaurem Ammoniak in der Kälte violursaures Ammoniak; erwärmt man aber, so verschwindet die blaue Farbe desselben und man bekommt thionursaures Ammoniak:



$$N_3C_4O_4H_2(NH_4) + NH_3 + 2SO_2 + H_2O = N_3C_4O_6SH_3(NH_4)_2 + SO_3.$$

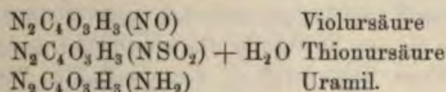
Violurs. Ammoniak — Thionursaures Ammoniak

Diese Zersetzung steht in einem engen Zusammenhange mit der Reduktion der Violursäure zu Uramil, da das thionursaure Ammoniak beim Kochen mit starken Säuren bekanntlich dieses letztere liefert. Man kann diese Beziehungen sehr einfach ausdrücken, wenn man sagt, daß die Gruppe SO_2 bei der Bildung von Thionursäure ein Atom Sauerstoff ersetzt und darauf selbst wieder durch zwei Atome Wasserstoff vertreten wird, indem Uramil und Schwefelsäure entstehen:



$$N_2C_4O_3H_3(NO) + 2SO_2 + H_2O = \underbrace{N_2C_4O_3H_3(NSO_2) + H_2O}_{\text{Thionursäure}} + SO_3$$

Violursäure



$$\underbrace{N_2C_4O_3H_3(NSO_2) + H_2O}_{\text{Thionursäure}} = N_2C_4O_3H_3(NH_2) + SO_3$$

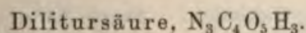
Uramil

Es verhält sich demnach die Thionursäure wie ein Mittelglied zwischen Violursäure und Uramil:

$N_2C_4O_3H_3(NO)$	Violursäure
$N_2C_4O_3H_3(NSO_2) + H_2O$	Thionursäure
$N_2C_4O_3H_3(NH_2)$	Uramil.

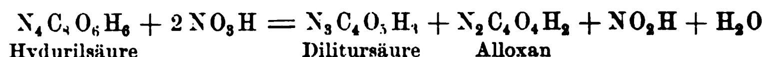
Kalilauge löst das blaue violursaure Kali wie oben angegeben mit roter Farbe, erwärmt man aber, so verschwindet dieselbe unter schwacher Ammoniakentwickelung, und es bildet sich das Kalisalz einer neuen Säure, deren Studium vorläufig noch nicht beendigt ist, und die ich vorläufig Hydroviolursäure nennen will.

Dilitursäure, $N_3C_4O_5H_3$.



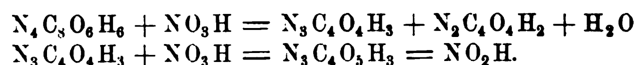
Erwärmt man Hydurilsäure mit Salpetersäure von gewöhnlicher Konzentration, so löst sich dieselbe unter reichlicher Entwickelung von salpetrigen Dämpfen zu einer gelben Flüssigkeit auf. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat und eine herausgenommene Probe mit Ammoniak nicht mehr einen rötlichen, sondern rein weißen Nieder-

schlag liefert, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei von Kristallblättchen, die, abgepreßt und aus wenig heißem Wasser umkristallisiert, reine Dilitursäure sind. In der Mutterlauge befindet sich neben Alloxan noch etwas Dilitursäure, die man durch Fällen mit Ammoniak oder Eisenvitriol gewinnen kann. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + 2\,NO_3H = \underset{\text{Dilitursäure}}{N_3C_4O_5H_3} + \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + NO_2H + H_2O$$

und geht eigentlich in zwei Absätzen vor sich, da ja zuerst, wie wir oben gesehen haben, Violursäure gebildet wird:



$$N_4C_8O_6H_6 + NO_3H = N_3C_4O_4H_3 + N_2C_4O_4H_2 + H_2O$$
$$N_3C_4O_4H_3 + NO_3H = N_3C_4O_5H_3 = NO_2H.$$

Schlieper hat bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Hydurilsäure andere Resultate erhalten. Er fand nämlich (Lieb. Ann. **56**, 16), daß sich beim Erhitzen ein weißes Pulver abschied, welches im Äußeren der Hydurilsäure noch ähnlich sah und sich durch seine explosionsartige Verbrennung als Nitrokörper kennzeichnete. Er reinigte diese von ihm Nitrohydurilsäure genannte Substanz durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser und leitete aus der Analyse die Formel $N_3C_4O_7H_2$ ab.

Bei Anwendung von reiner Hydurilsäure bemerkt man nie etwas ähnliches, indem dieselbe sich entweder ganz löst oder, wenn die Salpetersäure zur Lösung unzureichend ist, sich in durchsichtige Blättchen von Dilitursäure ohne alle andere Beimischung verwandelt. Enthielt jedoch die Hydurilsäure irgend eine Basis, z. B. Kali oder Ammoniak, so bildet sich keine Dilitursäure, sondern ein Salz derselben, welches als weißes Pulver niederfällt und von Salpetersäure nicht weiter verändert wird. Dies scheint nun auch bei Schliepers Darstellung der Fall gewesen zu sein und ich glaube, daß seine Hydurilsäure Kali enthalten hat, da er sie zur Reinigung darin aufgelöst und bei der Analyse auch beinahe 3 Proz. Kohlenstoff zu wenig gefunden hatte. Die Nitrohydurilsäure Schliepers wäre hiernach also dilitursaures Kali, und diese Vermutung bestätigt sich durch die angeführten Eigenschaften derselben und die Resultate der Analyse. Die Nitrohydurilsäure wird nämlich beschrieben als schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure und Kalilauge und aus letzterer durch Säuren wieder fällbar und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Nitrohydurilsäure gefunden	Saures dilitursaures Kali berechnet
C	23,0	22,8
H	1,2	0,9
N	20,4	20,0

Die geringe Menge, welche Schlieper von dieser Substanz in Händen gehabt, hat ihn wahrscheinlich verhindert, die Identität der-

selben mit dem von ihm auf anderem Wege dargestellten dilitursauren Kali zu entdecken. Diese Verbindung oder vielmehr das Ammoniaksalz hatte er zufällig bei Gelegenheit der Zersetzung des Alloxantins durch Kochen mit Salzsäure erhalten (Lieb. Ann. **56**, 23). Als er nämlich die hierbei ausgeschiedenen Kristalle mit Salpetersäure behandelte und die Lösung nach Entfernung des Alloxans mittels Schwefelwasserstoff eindampfte, bekam er einen gelblichweißen Niederschlag, welchen er als das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der Dilitursäure, erkannte.

Die Entstehung der Dilitursäure auf diesem Wege ist jetzt ganz klar, indem beim Einkochen von Alloxantin mit Salzsäure aus der in ihm enthaltenen Dialursäure hydurilsaures Ammoniak gebildet wird, welches dann durch Behandeln mit Salpetersäure in dilitursaures Ammoniak übergeht.

Die Dilitursäure kristallisiert in farblosen quadratischen Prismen und Blättchen, die an der Luft verwittern und sich in heißem Wasser leicht, in kaltem schwieriger mit intensiv gelber Farbe lösen. In Alkohol ist sie schwerer löslich, in Äther unlöslich; beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen und hinterläßt eine braunrote Masse.

Die Dilitursäure ist dreibasisch, gibt indessen mit Vorliebe saure Salze mit einem Metall. Von den sauren Salzen ist das Natronsalz das löslichste, die anderen sind schwer oder unlöslich. Die Salze dieser Säure sind außerordentlich beständig, und es kann dieselbe nicht durch Mineralsäuren aus ihnen abgeschieden werden. Sie besitzen eine weiße oder gelbe Farbe.

Die kristallisierte Dilitursäure lieferte folgende Zahlen:

I. 1,8400 g verloren, bei 110 bis 120° getrocknet, 0,4275 Wasser.

Die getrocknete Substanz gab:

II. 0,2255 g gaben 0,2275 Kohlensäure und 0,0425 Wasser.
III. 0,3157 „ „ 0,3224 CO_2 und 0,0554 H_2O.
IV. 0,3008 „ „ 0,3100 „ „ 0,0528 „
V. 0,3506 „ „ 0,3591 „ „ 0,0624 „
VI. 0,4455 „ „ nach Dumas 90,5 ccm N bei 763,4 mm Barometer und 9° C = 0,1093 g N.
VII. 0,4412 g gaben 90,0 ccm bei 763,4 mm Barometer und 11° C = 0,10778 g N.

Die Formel $N_3C_4O_5H_3 + 6$ aq. verlangt nun:

	Berechnet	I
6 aq.	23,8	23,2

und die Formel $N_3C_4O_5H_3$:

	Berechnet	II	III	IV	V	VI	VII
C_4	27,7	27,5	27,8	28,1	27,9	—	—
H_3	1,7	2,1	1,9	1,9	2,0	—	—
N_3	24,3	—	—	—	—	24,7	24,4
O_5	—	—	—	—	—	—	—

Dilitursaures Ammoniak bildet sich immer, wenn Dilitursäure mit Ammoniak oder einem Salze desselben zusammenkommt. Es fällt

dabei als ein weißer kristallinischer Niederschlag; war die Lösung sehr verdünnt, so scheidet es sich in kleinen konzentrisch gruppierten Prismen aus. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich und kristallisiert daraus in kleinen Kristallen und glänzenden Blättchen. Hierbei nimmt es übrigens leicht eine bläuliche Färbung an, während das reine Salz vollkommen weiß und auch nicht gelb ist, wie Schlieper angibt. Von Ammoniak und Salpetersäure wird es nicht verändert, von konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls ohne Zersetzung aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt. Verdünnte Kalilauge löst es unter Ammoniakentwickelung zu einer tiefgelben Flüssigkeit, welche zweibasisches Kalisalz enthält; konzentrierte färbt das Salz gelb, ohne es zu lösen. Beim Erhitzen verglimmt es. Das dilitursaure Ammoniak ist hiernach ein äußerst beständiger Körper in sauren Flüssigkeiten und es bildet sich überall, wo Dilitursäure Ammoniak vorfindet, z. B. beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von Violantin, wo dieser Körper durch allmähliche Zersetzung der Violursäure entsteht.

Das Salz enthält kein Kristallwasser und gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,4133 g gaben 0,3857 CO_2 und 0,1287 H_2O.
II. 0,2623 „ „ 0,2424 „ „ 0,0919 „
III. 0,3928 „ „ 0,3618 „ „ 0,1220 „
IV. 0,2518 „ „ nach Dumas 64 ccm N bei 751 mm Barometer und 10° C = 0,0757 g N.

Die Formel $N_3C_4O_5(NH_4)H_2$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV	Schlieper	
C_5	25,3	25,4	25,2	25,1	—	25,8	25,4
H_6	3,2	3,5	3,5	3,4	—	3,3	3,3
N_4	29,5	—	—	—	30,06	30,4	29,9
C_4	—	—	—	—	—	—	—

Saures dilitursaures Kali fällt als weißer kristallinischer Niederschlag auf Zusatz von Salzsäure zu einer kalischen Lösung der Dilitursäure. Dasselbe Salz bildet sich immer, wenn Dilitursäure mit irgend einem Kalisalz zusammenkommt und scheidet sich dann, besonders in verdünnten Lösungen, in größeren Würfeln ab, die aber nicht regulär zu sein scheinen.

Es ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem schwer löslich und enthält kein Kristallwasser.

I. 0,3902 g gaben 0,1602 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_3C_4O_5KH_2$ verlangt:

	Berechnet	I	Schlieper
K	18,5	18,4	17,7

Zweibasisches dilitursaures Kali ist von Schlieper ausführlicher untersucht worden. Dilitursäure und dilitursaures Ammoniak lösen sich in Kalilauge mit citronengelber Farbe, und auf Zusatz von Alkohol zu der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten kugelig

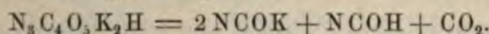
gruppierte, schön gelbe Nadeln dieser Verbindung ab. In Alkohol ist es unlöslich, ebenso in konzentrierter Kalilauge; mit Wasser zersetzt es sich zum Teil in saures Salz, und man erhält daher sehr leicht einen zu niedrigen Kaligehalt bei der Analyse desselben:

I. 0,2025 g gaben 0,1335 g schwefelsaures Kali.
II. 0,2935 „ einer anderen Substanz gaben 0,2025 schwefelsaures Kali.
III. 0,2169 „ derselben Substanz gaben 0,1497 schwefelsaures Kali.

Das Salz enthält kein Kristallwasser und die Formel $N_3C_4O_5K_2H$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III	Schlieper
K_2	31,3	29,6	30,9	30,9	27,9

Beim trockenen Erhitzen verhält sich dieses Salz, wie Schlieper schon bemerkt, sehr eigentümlich. Beim Erhitzen bis zu einem gewissen Grade findet nämlich eine gelinde Verpuffung statt und das Salz hat sich dann vollkommen ohne die geringste Abscheidung von Kohle in cyansaures Kali, Kohlensäure und wahrscheinlich Cyansäure zerlegt, welche beide letzteren gasförmig entweichen:



$$N_3C_4O_5K_2H = 2\,NCOK + NCOH + CO_2.$$

Da beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls Explosion eintritt, so wurde das Salz zur Analyse mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann erst stärker erhitzt. Trotzdem war eine schwache Explosion und ein infolge davon entstehender kleiner Verlust nicht zu vermeiden. Auffallend ist die große Neigung der Dilitursäure, mit Kali eine zweibasische Verbindung zu geben, da die übrigen Metalle dies nicht zu tun scheinen. Versetzt man z. B. eine Lösung dieses Salzes mit Eisen- oder Kupfervitriol, so erhält man zwar einen Niederschlag, dieser besteht aber aus einem Gemenge des sauren Kalisalzes mit dem sauren Eisen- oder Kupfersalze.

Dilitursaures Natron wird am besten durch Vermischen heißer konzentrierter Lösungen von Dilitursäure und essigsaurem Natron erhalten und kristallisiert dann beim Erkalten in farblosen, langen, seideglänzenden Nadeln, die beim Trocknen eine filzartige Masse geben. Es entsteht ferner beim Kochen von dilitursaurem Baryt mit schwefelsaurem Natron. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und verwittert im Exsiccator.

I. 1,8338 g verloren 0,2373 aq.
II. 0,2743 g der getrockneten Substanz gaben 0,1000 schwefelsaures Natron.

Der gefundene Wassergehalt würde am besten 3 aq. entsprechen (berechnet 12,2, gefunden 12,9); da das Salz aber etwas verwittert war und trotzdem zu viel Wasser gefunden wurde, so ist die Formel $N_3C_4O_5NaH_2 + 4$ aq. wahrscheinlicher:

	Berechnet	Gefunden
4 aq.	15,6	12,9

Die Formel $N_3C_4O_5NaH_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Na	11,8	11,8

Dilitursaurer Kalk, erhalten durch Fällen von essigsaurem Kalk mit Dilitursäure, bildet feine, weiße Nadeln, die bei 140° noch Kristallwasser zurückhalten. Das Salz enthält nämlich 4 aq., von denen bei dieser Temperatur nur die Hälfte fortgeht.

I. 0,6500 g verloren bei 140° 0,0629 aq.

Dies entspricht für die Formel $N_3C_4O_5CaH_2$ + 4 aq. ungefähr:

	Berechnet	Gefunden
2 aq.	7,9	9,5

II. 0,269 g getrocknetes Salz gaben 0,0873 schwefelsauren Kalk.
III. 0,3070 g gaben 0,1000 schwefelsauren Kalk.

Die Formel $N_3C_4O_5CaH_2$ + 2 aq. verlangt:

	Berechnet	II	III
Ca	9,5	9,6	9,5

Dilitursaurer Baryt scheidet sich beim Zusammenbringen von Dilitursäure mit essigsaurem Baryt in feinen Nadeln aus, welche nicht von Schwefelsäure, wohl aber von schwefelsauren Salzen zersetzt werden. Chlorbaryum verwandelt dieses Salz in ein Doppelsalz von

Dilitursaurem Baryt mit Chlorbaryum, welches man auch beim Vermischen einer heißen Lösung von Dilitursäure mit Chlorbaryum erhält, und das dabei in schönen, schweren, gipsähnlichen Zwillingskristallen ausfällt. Bei 140° verlor es kein Kristallwasser.

I. 0,3065 g gaben 0,1470 CO_2 und 0,0390 H_2O.
II. 0,3405 „ „ 0,2175 schwefelsauren Baryt.
III. 0,304 „ „ 0,1945 „ „
IV. 0,2847 „ „ auf nassem Wege mit salpetersaurem Silber 0,1138 Chlorsilber.

Die Formel $N_3C_4O_5BaH_2$ + BaCl + 2 aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV
C_4	13,2	13,1	—	—	—
H_4	1,1	1,4	—	—	—
Ba_2	37,8	—	37,5	37,6	—
Cl	9,8	—	—	—	9,9
O_6	—	—	—	—	—

Dilitursaures Eisenoxydul bildet sich beim Vermischen von Dilitursäurelösung mit Eisenvitriol und fällt als ein aus Nadeln bestehender weißer Niederschlag, der einen leichten Stich ins Grünliche zeigt. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und wird nicht durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wie auch aus seiner Darstellung hervorgeht. Man kann dieses Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit benutzen, um die bei der Bereitung der Dilitursäure in der Mutterlauge bleibende Menge zu gewinnen, indem man die verdünnte saure Lösung mit Eisen-

vitriol fällt und den Niederschlag mit Chlorbaryum erwärmt. Das Eisensalz verwandelt sich dabei in die eben beschriebene Doppelverbindung des Barytsalzes mit Chlorbaryum, aus welchem dann durch doppelte Zersetzung mit schwefelsauren Salzen die anderen Dilitursäuresalze erhalten werden können. Bei 120° verliert das dilitursaure Eisenoxydul sein Kristallwasser zum Teil, indem es sich dunkelbraun färbt, bei höherer Temperatur verglimmt es wie Zunder. Es verliert übrigens auch schon im Exsiccator allmählich sein Wasser und färbt sich dabei braun; in feuchter Luft nimmt es dasselbe aber sehr schnell wieder auf, indem es wieder weiß wird. Die Analyse desselben bietet einige Schwierigkeiten dar, indem das wasserhaltige Salz sehr leicht verwittert und das getrocknete stark hygroskopisch ist, weshalb die Zahlen auch nicht sehr genau stimmen.

I. 1,1870 g verloren bei 120° 0,2390 aq.

Die getrocknete Substanz gab:

II. 0,3057 g gaben 0,2568 CO_2 und 0,0595 H_2O.
III. 0,3560 „ „ 0,2980 CO_2 „ 0,0660 H_2O.
IV. 0,2615 „ „ 0,0393 Eisenoxyd.

Hiernach ist das wasserhaltige Salz $N_3C_4O_5FeH_2 + 8$ aq. und verliert beim Trocknen 6 aq.:

	Berechnet	Gefunden
6 aq.	19,8	20,1

Die Formel $N_3C_4O_5FeH_2 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	II	III	IV
C_4	22,0	22,9	22,8	—
H_4	1,8	2,16	2,06	—
Fe	12,9	—	—	12,7

und mit 1 aq.: $C = 23{,}5$, $H = 1{,}5$. $Fe = 13{,}4$.

Dilitursaures Eisenoxyd wird beim Fällen einer Dilitursäurelösung mit Eisenchlorid in kleinen hellgelben Warzen erhalten, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem schwer löslich sind. Beim Erhitzen bis auf 110 bis 120° verliert es sein Kristallwasser und wird ziegelrot. Bei stärkerem Erhitzen explodiert es. Dieses Salz entspricht den sauren Salzen der Dilitursäure und hat die Zusammensetzung: $N_9C_{12}O_{15}Fe_2H_6$ oder mit Äquivalentzeichen $N_3C_4O_5feH_2$.

I. 1,0233 g verloren bei 120° 0,2317 aq.

Das getrocknete Salz gab:

II. 0,3130 g gaben 0,0548 Eisenoxyd.
III. 0,2528 „ „ 0,0438 „

Bei der Eisenbestimmung fand ein geringer Verlust durch die explosionsartige Zersetzung beim Erhitzen des Salzes statt.

Die Formel $N_3C_4O_5feH_2 + 6$ aq. verlangt:

	Berechnet	I
6 aq.	22,1	22,6

und das wasserfreie Salz $N_3C_4O_5feH_2$:

	Berechnet	II	III
fe	9,7	9,4	9,3

Dilitursaures Kupfer bildet sich beim Vermischen von Dilitursäure mit einem löslichen Kupfersalz als ein weißer, ins Grünliche spielender Niederschlag von feinen Nadeln. Beim Erwärmen über 100° verliert das Salz sein Kristallwasser und wird schön hellgrün, bei stärkerem Erhitzen explodiert es.

I. 0,7240 g verloren 0,1577 aq.
II. 0,2500 g, mit Salpetersäure erhitzt, gaben 0,0472 Kupferoxyd.

Die Formel $N_3C_4O_5CuH_2 + 6$ aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden
6 aq.	21,0	21,8

und die Formel $N_3C_4O_5CuH_2$:

	Berechnet	Gefunden
Cu	15,5	15,2

Dilitursaures Blei ist ein gelblichweißer Niederschlag.

Saures dilitursaures Silber. Setzt man zu einer warmen Lösung von essigsaurem Silber Dilitursäure, so bildet sich zuerst ein gelber Niederschlag von neutralem Salz, der sich in einem Überschuß von Dilitursäure löst. Beim Erkalten kristallisiert dann das saure Salz in farblosen Nadeln. Diese Verbindung entsteht ferner, wenn man eine Lösung von Dilitursäure mit salpetersaurem Silber mischt, und scheidet sich bei einiger Verdünnung in wohl ausgebildeten Prismen ab. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen wird es gelb und zersetzt sich darauf mit Explosion.

I. 1,8454 g verloren 0,1245 aq.
II. 0,3577 g derselben Substanz, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt, gaben 0,1730 Chlorsilber.

Die Formel $N_3C_4O_5AgH_2 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden
2 aq.	6,0	6,7
Ag	36,2	36,4

Die Silberbestimmung des getrockneten Salzes gab, wahrscheinlich infolge einer beim Trocknen eingetretenen Zersetzung, einen zu hohen Prozentgehalt (berechnet 38,0, gefunden 40,1).

Dreibasisches dilitursaures Silber entsteht, wenn man Dilitursäurelösung mit einer heißen Lösung von essigsaurem Silber im Überschuß vermischt. Es fällt dabei als ein citronengelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag, der in Wasser schwer löslich und wasserfrei ist. Erhitzt explodiert das Salz ziemlich heftig, aber nicht durch einen Schlag.

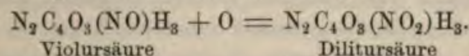
0,3728 g, in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt, gaben 0,3267 Chlorsilber.

Die Formel $N_3C_4O_5Ag_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
3 Ag	65,6	65,86

Die Dilitursäure ist leicht an der intensiven gelben Farbe kenntlich, mit der sie sich in Wasser und besonders in verdünnter Kalilauge löst. Charakteristisch für sie ist ferner der weiße Niederschlag, den sie mit Ammoniaksalzen gibt, die weiße aus Nadeln bestehende Fällung durch Eisenvitriol und die citronengelbe durch essigsaures Silber.

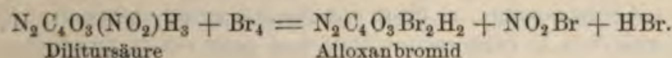
Die Zersetzungen der Dilitursäure, welche im folgenden beschrieben werden sollen, kennzeichnen dieselbe vollständig als Nitrosubstanz und stellen ihre Bildung aus der Violursäure einfach als Übergang einer Nitroso- in die entsprechende Nitroverbindung dar:



$$\underset{\text{Violursäure}}{N_2C_4O_3(NO)H_3} + O = \underset{\text{Dilitursäure}}{N_2C_4O_3(NO_2)H_3}.$$

Dieselbe gibt nämlich, mit Chlorkalk erwärmt, bedeutende Mengen von Chlorpikrin, ihre Salze explodieren zum Teil ziemlich heftig und ihr Stickstoffgehalt kann nicht durch Glühen mit Natronkalk bestimmt werden. Am deutlichsten tritt jedoch ihre Natur in dem Verhalten gegen Brom hervor, und es zeigt sich darin die vollständigste Übereinstimmung mit der Violursäure.

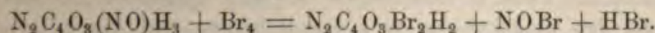
Bringt man Brom zu in kaltem Wasser suspendierter Dilitursäure, so bildet sich nur eine sehr lockere Verbindung, die der wässerigen Lösung durch Äther entzogen wird, und die so unbeständig ist, daß einige Tropfen Benzol aus der ätherischen Flüssigkeit alle Dilitursäure unverändert abscheiden, indem wahrscheinlich Brombenzol gebildet wird. Erhitzt man hingegen Dilitursäure mit Brom und wenig Wasser einige Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so wird dieselbe in Salpetersäure und Bromalloxan zersetzt, welches nach dem Erkalten auskristallisiert:



$$\underset{\text{Dilitursäure}}{N_2C_4O_3(NO_2)H_3} + Br_4 = \underset{\text{Alloxanbromid}}{N_2C_4O_3Br_2H_2} + NO_2Br + HBr.$$

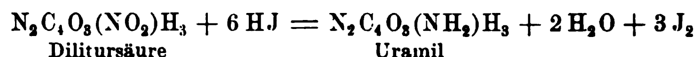
Die Salpetersäure rührt wohl von der Zersetzung der wahrscheinlich zuerst gebildeten Gruppe NO_2Br her.

Wie man sieht, ist diese Reaktion also dem Verhalten der Violursäure durchaus entsprechend, mit dem einzigen Unterschiede, daß zur Zersetzung der Dilitursäure eine etwas höhere Temperatur erforderlich ist. Brom wirkte nämlich folgendermaßen darauf ein:



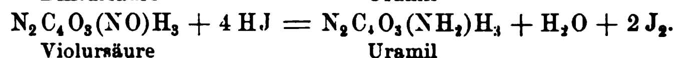
$$N_2C_4O_3(NO)H_3 + Br_4 = N_2C_4O_3Br_2H_2 + NOBr + HBr.$$

Auch gegen Reduktionsmittel verhalten sich beide Substanzen auf dieselbe Weise, nur daß die Dilitursäure auch gegen sie beständiger ist. Schwefelwasserstoff wirkt nämlich weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung auf sie ein, Jodwasserstoff reduziert sie dagegen gerade wie die Violursäure zu Uramil:



$$N_2C_4O_3(NO_2)H_3 + 6\,HJ = N_2C_4O_3(NH_2)H_3 + 2\,H_2O + 3\,J_2$$

Dilitursäure — Uramil



$$N_2C_4O_3(NO)H_3 + 4\,HJ = N_2C_4O_3(NH_2)H_3 + H_2O + 2\,J_2.$$

Violursäure — Uramil

Da die Violursäure hiernach wie ein Mittelglied zwischen Uramil und Dilitursäure betrachtet werden kann, so lag es nahe, zu versuchen, ob man die Reduktion der letzteren nicht auf halbem Wege aufhalten und daraus Violursäure darstellen könnte. Bei Jodwasserstoff ist es nicht möglich, da derselbe sehr energisch auf Violursäure selber einwirkt; es gelingt aber durch Erhitzen in Glycerin. Hierbei wird nämlich wahrscheinlich ein Teil oxydiert und der andere reduziert, es findet Gasentwickelung statt und die Dilitursäure wird zum Teil in Violursäure verwandelt. Die Reaktion verläuft indessen nicht glatt genug, um als Darstellungsmethode dieser Substanz dienen zu können. Dasselbe gilt von der Einwirkung einer warmen Cyankaliumlösung auf dilitursaures Eisen, wobei neben Blutlaugensalz ein Gemenge von dilitursaurem und violursaurem Kali erhalten wird.

Violantin, $N_6C_8O_9H_6$.

Wenn man Dilitursäure und Violursäure in heißen konzentrierten Lösungen miteinander mischt, so findet man nach dem Erkalten neben diesen beiden eine dritte Substanz auskristallisiert: das Violantin. Dieser Körper ist eine einfache Verbindung beider Säuren und besitzt keine große Beständigkeit, da er schon beim Umkristallisieren aus Wasser zum Teil wieder in seine Bestandteile zerfällt:

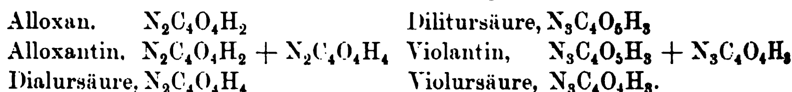


$$N_3C_4O_4H_3 + N_3C_4O_5H_3 = N_6C_8O_9H_6.$$

Violursäure — Dilitursäure — Violantin

Violantin bildet sich daher immer, wenn Dilitursäure und Violursäure zusammenkommen, also sowohl bei einer Oxydation dieser Substanz, wie bei einer Reduktion jener. Behandelt man z. B. Hydurilsäure mit Salpetersäure, so führt dieselbe die zuerst entstandene Violursäure zum Teil in Dilitursäure über und man erhält durch eine Vereinigung beider Violantin, und ebenso entsteht dieser Körper beim Erhitzen von Dilitursäure in Glycerin, wobei infolge einer Reduktion Violursäure gebildet wird. Durch weitere Oxydation wird das Violantin endlich ganz in Dilitursäure übergeführt.

Die Ähnlichkeit dieser Gruppe mit der Reihe des Alloxans ist hiernach augenfällig, denn gerade wie man dieses durch Reduktion erst in Alloxantin und dann in Dialursäure verwandeln kann, so ist man auch imstande, den umgekehrten Weg einzuschlagen und durch Oxydation die Dialursäure erst in Alloxantin und endlich in Alloxan überzuführen. Die folgende Tabelle drückt diese Beziehungen aus:



Alloxan.	$N_2C_4O_4H_2$	Dilitursäure,	$N_3C_4O_5H_3$
Alloxantin.	$N_2C_4O_4H_2 + N_2C_4O_4H_4$	Violantin,	$N_3C_4O_5H_3 + N_3C_4O_4H_3$
Dialursäure,	$N_2C_4O_4H_4$	Violursäure,	$N_3C_4O_4H_3$.

Im freien Zustande ist das Violantin unbeständiger wie das Alloxantin, da dieses ohne Zersetzung aus Wasser umkristallisiert werden kann, gegen Metalloxyde scheinen indessen beide ziemlich gleich unbeständig zu sein. Bringt man Alloxantin mit Basen zusammen, so zerfällt dasselbe bekanntlich in der Regel in Alloxan- und Dialursäure, und nur in einigen Fällen ist man imstande, Alloxantinsalze zu erhalten. Ein solches ist z. B. der veilchenblaue Niederschlag, den es mit Barytwasser gibt, und der äußerst unbeständige blaue Körper, den es mit alkoholischer Kalilauge hervorbringt. Das Violantin zerfällt ebenso mit den meisten Basen in violursaure und dilitursaure Salze, jedoch scheint es auch einige wirkliche Salze desselben zu geben.

Zur Darstellung des Violantins behandelt man am besten Hydurilsäure mit Salpetersäure; indessen ist dies eine ziemlich delikate Operation, da man bei zu kurzer Einwirkung Violursäure, bei zu langer Dilitursäure nebenbei erhält. Man verfährt am besten so, daß man in einem kleinen Becherglase 5 g Hydurilsäure mit 5 ccm Wasser anrührt, dann 7,5 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. zusetzt und das Glas in kochendes Wasser taucht, bis sich an den Rändern eine gelbe Färbung zeigt. Wenn die Flüssigkeit gerade hinreichend erwärmt ist, so tritt beim Herausnehmen des Glases eine ziemlich heftige Reaktion unter starker Gasentwickelung ein, während sich die Flüssigkeit grüngelb färbt und körnige Kristalle abscheidet. Man wartet nun unter Umrühren nur gerade das erste heftige Aufbrausen ab und gießt dann sogleich den Inhalt des Glases in eine kalt gehaltene, flache Schale. Nach einer viertel Stunde ist alles Violantin auskristallisiert und braucht nur noch mit absolutem Alkohol gewaschen zu werden, um vollkommen rein zu sein.

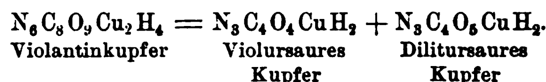
Die Schwierigkeit bei der Darstellung liegt hauptsächlich in dem Grade der Erhitzung. Nimmt man das Glas zu früh aus dem Wasserbade, so tritt die Reaktion allmählicher ein und man bekommt viel Violursäure, die durch nachträgliches Erhitzen größtenteils gleich in Dilitursäure übergeht. Man muß daher nach dem ersten Erscheinen des gelben Randes noch mit dem Herausnehmen einige Sekunden warten, aber ja nicht so lange, bis sich die Reaktion einstellt, weil dann unfehlbar viel Dilitursäure gebildet werden würde. Die Methode hat sich übrigens in vielen Versuchen bewährt und gelingt bei einiger Übung jedesmal.

Das so erhaltene Violantin ist ein gelblichweißes, körnig-kristallinisches Pulver, welches aus unregelmäßig zusammengewachsenen Spießen besteht, die von den glänzenden Oktaedern der Violursäure und den Blättern der Dilitursäure leicht unterschieden werden können. Aus Wasser kann es nicht umkristallisiert werden, da es dabei in Dilitursäure und Violursäure zerfällt, wohl aber aus heißer konzentrierter Essigsäure oder einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser. Aber auch in diesen Lösungsmitteln tritt eine teilweise Spaltung ein, so daß man

dabei ziemlich viel verliert. In Äther ist es unlöslich. Auf 120° erhitzt, zersetzt es sich mit einem Male durch die ganze Masse unter Entwickelung von sehr viel Gas und hinterläßt einen braunen Rückstand, der sich in Kalilauge mit rother Farbe löst.

In Berührung mit Salzen zerfällt das Violantin in der Regel in Violur- und Dilitursäure. Versetzt man z. B. eine Lösung desselben mit dem Salze einer starken Säure, so scheidet sich nur dilitursaures Salz ab, indem die Violursäure in Freiheit gesetzt wird. Bei der Anwendung von essigsauren Salzen bilden sich zu gleicher Zeit die Salze beider Säuren, von denen je nach der Löslichkeit des violursauren entweder nur das dilitursaure oder beide zu gleicher Zeit auskristallisieren. Die so erhaltenen dilitursauren Salze sind übrigens meistens stark durch eine Beimengung von violursauren gefärbt und zwar nicht immer mit der den letzteren eigentümlichen Farbe.

Es gibt nun zwar, wie wir gleich sehen werden, einige Fälle, wo keine Spaltung einzutreten scheint, da dabei aber immer gleich 2 At. Metall in das Violantin eintreten, so braucht man diese Verbindungen nicht als wahre Salze des Violantins anzusehen, sondern kann sie einfach als Doppelsalze der Violur- und Dilitursäure betrachten:



$$N_6C_8O_9Cu_2H_4 = N_3C_4O_4CuH_2 + N_3C_4O_5CuH_2.$$

Violantinkupfer — Violursaures Kupfer — Dilitursaures Kupfer

Das freie Violantin ist ja auch nur eine solche Doppelverbindung und zerfällt schon in Wasser in seine Bestandteile, und es kann daher nicht wundernehmen, daß auch die Metallverbindungen desselben sich ähnlich verhalten.

Essigsaures Kali gibt mit Violantinlösung einen grünlichblauen Niederschlag von saurem dilitursaurem Kali, während sich aus der violetten Lösung allmählich blaue Kristalle von violursaurem Kali ausscheiden. — Essigsaures Natron gibt nur blaue Kristallblätter, welche dem violursauren Kali sehr ähnlich sehen, und die man für eine Violantinverbindung halten könnte, da das violursaure Natron rot ist. Es ist aber doch nur gefärbtes dilitursaures Salz, wie man sich leicht durch Zusatz von etwas violursaurem zu dilitursaurem Natron überzeugen kann, wobei man genau dieselben blauen Kristalle erhält, die übrigens auch die Kristallform des letzteren besitzen.

Ammoniak färbt Violantin blau. In Lösung wird durch dasselbe zuerst dilitursaures, dann violursaures Ammoniak gebildet. Vermischt man indessen eine heiße verdünnte Lösung mit einem Überschuß von kohlensaurem Ammoniak, so kristallisieren schön blaue Blättchen aus, die ein Gemenge zu sein scheinen.

Essigsaure Magnesia gibt einen schön blauen kristallinischen Niederschlag, während violursaure Magnesia rot ist. Chlorbaryum fällt weißen, dilitursauren Baryt, essigsaurer Baryt und Barytwasser ein rotes Salz.

Eisenvitriol färbt die Lösung hellblau unter Abscheidung von dilitursaurem Eisenoxydul, essigsaures Eisen erzeugt damit eine tief dunkelblaue Farbe durch Bildung von violursaurem Eisenoxydul. Kupfervitriol gibt weiße Nadeln von dilitursaurem Salz, essigsaures Kupfer dagegen einen amorphen olivengrünen Niederschlag, der kein dilitursaures Kupfer enthält und eine Violantinverbindung zu sein scheint. Essigsaures Blei gibt nach einiger Zeit rote Kristalle von violursaurem Blei und einen gelblichweißen Niederschlag von dilitursaurem, essigsaures Silber einen violetten, gelatinösen Niederschlag.

Die Analysen des Violantins gaben nicht immer befriedigende Resultate, wahrscheinlich wegen teilweiser Zersetzung. Noch mehr war dies aber bei den Salzen der Fall, welche, wie wir eben gesehen haben, noch viel leichter zerfallen. Und da die Resultate der Analyse wegen der geringen Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Violur- und Dilitursäure kaum imstande sind, die Frage nach der Natur dieser Doppelsalze zu entscheiden, so habe ich mich auch mit der Untersuchung einiger weniger begnügt.

Violantin, nach der oben gegebenen Vorschrift bereitet und nur mit absolutem Alkohol gewaschen, gab folgende Zahlen:

I. 0,6635 g verloren 0,1190 aq., bei 110° bis 120° getrocknet.
II. 0,3558 g gaben 0,3132 CO_2 und 0,1190 H_2O.
III. 2,6172 g verloren bei 110° 0,4667 aq.

Die Formel $N_6C_8O_9H_6 + 8$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III
8 aq.	17,9	17,9	—	17,8
C_8	23,9	—	24,0	—
H_{14}	3,5	—	3,7	—

Die getrocknete Substanz ergab:

IV. 0,4145 g gaben 0,4491 CO_2 und 0,0745 H_2O.

Die Formel $N_6C_8O_9H_6$ verlangt:

	Berechnet	IV
C_8	29,1	29,5
H_6	1,8	2,0

Die blauen Kristalle, welche Violantin mit essigsaurem Natron liefert, gaben:

15,2 Proz. aq. und 11,4 Na.

	Violantin-Natrium $N_6C_8O_9H_4Na_2 + 8$ aq.	Diliturs. Natron $N_3C_4O_5H_2Na + 4$ aq.	Gefunden
Na	12,3	11,8	11,4
aq.	16,2	15,6	15,2

Man sieht also, daß die Zusammensetzung sich mehr dem dilitursauren Natron nähert, als einer entsprechenden Violantinverbindung.

Ebenso gaben die blauen Kristalle der Magnesiumverbindung Zahlen, die sich der Zusammensetzung des dilitursauren Salzes sehr

nähern. Man erhielt nämlich 20,3 Proz. Kristallwasser und 6,3 Proz. Magnesium, und es verlangen:

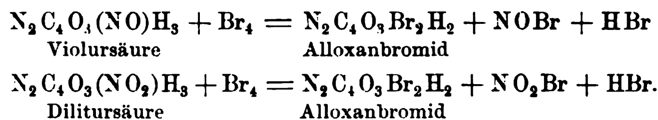
	Violantin-Magnesium $N_6C_8O_9Mg_2H_4$	Diliturs. Magnesia $N_3C_4O_5MgH_2$	Gefunden
Mg	6,8	6,5	6,3

Das Violantin verhält sich gegen alle Reagentien wie eine Addition von Violur- und Dilitursäure, und es gelingt daher leicht, dieselben voneinander zu trennen. Fügt man z. B. Chlorbaryum zu einer Lösung desselben, so fällt dilitursaurer Baryt nieder, während Violursäure in Lösung bleibt, und umgekehrt verwandelt Schwefelwasserstoff die Violursäure in das unlösliche Uramil und hinterläßt in der Lösung reine Dilitursäure. Jodwasserstoff dagegen wirkt energischer und reduziert zu gleicher Zeit beide Säuren zu Uramil.

Was die übrigen Reaktionen des Violantins betrifft, so brauchen wir nur auf das Vorige zu verweisen, da sie sich alle aus der gleichzeitigen Anwesenheit von Violur- und Dilitursäure herleiten lassen.

Alloxanbromid.

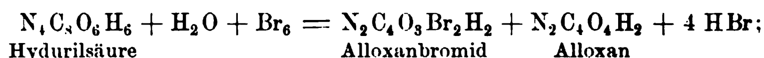
Es ist schon oben angegeben worden, wie dieser merkwürdige Körper durch die Einwirkung von Brom auf Violur- und Dilitursäure gebildet wird, und ich will hier nur die Gleichungen noch einmal anführen:



$$\underset{\text{Violursäure}}{N_2C_4O_3(NO)H_3} + Br_4 = \underset{\text{Alloxanbromid}}{N_2C_4O_3Br_2H_2} + NOBr + HBr$$

$$\underset{\text{Dilitursäure}}{N_2C_4O_3(NO_2)H_3} + Br_4 = \underset{\text{Alloxanbromid}}{N_2C_4O_3Br_2H_2} + NO_2Br + HBr.$$

Man kann das Alloxanbromid auch direkt aus der Hydurilsäure erhalten, wenn man Brom allmählich in die mit Wasser zu einem dicken Brei angerührte Säure einträgt. Die Reaktion verläuft wohl folgendermaßen:



$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + H_2O + Br_6 = \underset{\text{Alloxanbromid}}{N_2C_4O_3Br_2H_2} + \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + 4\,HBr;$$

indessen wird viel weniger davon gebildet, da bei Gegenwart von Wasser das Bromid gleich in Alloxan übergeht, und es durch viel Wasser sogar ganz dazu verwandelt wird.

Zur Darstellung des Bromids eignet sich die Violursäure am meisten. und zwar braucht man sie dazu nicht erst in reinem Zustande herzustellen, sondern kann die Einwirkung der Salpetersäure und des Broms auf die Hydurilsäure zu gleicher Zeit vor sich gehen lassen. Man rührt zu diesem Zwecke Hydurilsäure mit Salpetersäure zu einem Brei an und fügt Brom hinzu, bis nichts mehr aufgenommen wird. Erhitzt man dann, so lösen sich die entstandenen Kristalle unter Entwickelung von salpetriger Säure und beim Erkalten kristallisiert das Alloxanbromid in farblosen, glänzenden Blättchen. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proz.

der Hydurilsäure. Es bildet sich hierbei keine Dilitursäure, sondern nur Alloxan, was dadurch zu erklären ist, daß die entstandene Violursäure von Brom sogleich in Alloxanbromid verwandelt wird. Aus der Mutterlauge kann man durch Abdampfen noch etwas gewinnen.

Das Alloxanbromid kristallisiert in Prismen oder quadratischen Blättern von starkem Glanze und ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung ist nicht sehr beständig und zersetzt sich beim Kochen und längeren Stehen unter Bildung von Alloxan; man kristallisiert es daher besser aus Salpetersäure um, von der es gar nicht angegriffen wird. Trocken hält es sich unverändert.

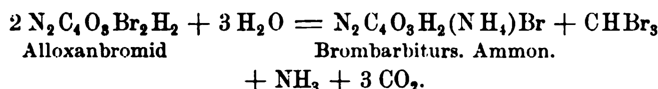
Die zur Analyse verwendete Substanz war mittels Brom und Salpetersäure aus Hydurilsäure dargestellt, mit kaltem Wasser gewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet.

I. 0,4412 g gaben 0,2733 CO_2 und 0,0315 H_2O.
II. 0,3086 „ „ 0,1936 CO_2 und 0,0263 H_2O.
III. 0,3832 „ „ mit Kalk geglüht, 0,5171 Bromsilber.
IV. 0,3507 „ „ nach Dumas 29,5 ccm N, welche 0,0353 g N entsprechen.

Die Formel $N_2C_4O_3Br_2H_2$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV
C_4	16,8	17,0	17,1	—	—
H_2	0,7	0,8	0,9	—	—
Br_2	56,0	—	—	56,5	—
N_2	9,8	—	—	—	10,0
O_3	—	—	—	—	—

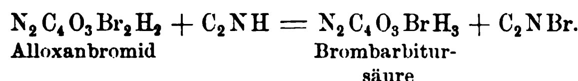
Das Bromalloxan löst sich leicht in Alkalien. Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung Alkohol, so scheidet sich ein Salz aus; erhitzt man dieselbe aber, so findet eine tiefer gehende Zersetzung statt, indem Bromoform entweicht und ein kristallinisches Pulver niederfällt. Dieses letztere ist das Ammoniaksalz einer gebromten Säure, der Brombarbitursäure, und ich glaube die Reaktion folgendermaßen erklären zu können:



$$2\,N_2C_4O_3Br_2H_2 + 3\,H_2O = N_2C_4O_3H_2(NH_4)Br + CHBr_3 + NH_3 + 3\,CO_2.$$

Alloxanbromid — Brombarbiturs. Ammon.

Dieselbe einfach-gebromte Säure scheint auch bei der Einwirkung von Blausäure nach folgender Gleichung zu entstehen:



$$N_2C_4O_3Br_2H_2 + C_2NH = N_2C_4O_3BrH_3 + C_2NBr.$$

Alloxanbromid — Brombarbitursäure

Vorstehende Reaktionen sind noch nicht vollständig studiert worden und ich würde sie auch nicht hier mitgeteilt haben, wenn nicht gerade das Alloxanbromid am meisten Licht auf die Harnsäuregruppe würfe.

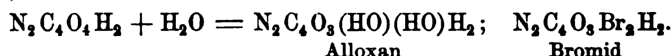
Ich habe diese Substanz als das Bromid des Alloxans bezeichnet,

obgleich die Formeln nicht in dem entsprechenden Verhältnis stehen und nur ein Atom Sauerstoff im Alloxan durch Brom ersetzt ist:



$$\underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} \qquad \underset{\text{Alloxanbromid}}{N_2C_4O_3Br_2H_2.}$$

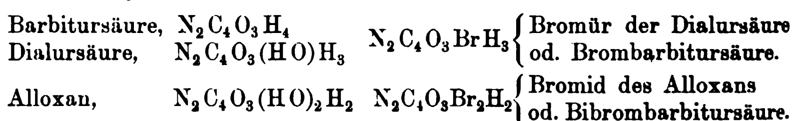
Man kann indessen diesen Zusammenhang leicht herstellen, wenn man zu dem Alloxan noch ein Atom Wasser hinzuaddiert; vergleicht man dann die beiden Formeln, so findet sich das Brom an der Stelle von 2(HO) und man hat also ein wirkliches Bromid des Alloxans:



$$N_2C_4O_4H_2 + H_2O = \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_3(HO)(HO)H_2}; \quad \underset{\text{Bromid}}{N_2C_4O_3Br_2H_2.}$$

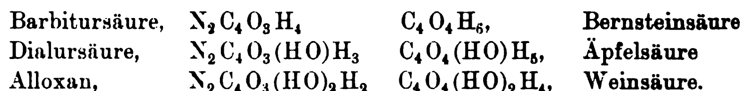
Nun ist diese Formel die ursprünglich von Liebig und Wöhler aufgestellte und die jetzt gebräuchliche ist erst eingeführt, nachdem Gmelin (Handbuch der Chemie, vierte Ausg., IV, 307) gezeigt hatte, daß dasselbe beim Erhitzen auf 150 bis 160° noch Wasser verliert. Man kann daher wohl annehmen, daß dies nicht bloß auf dem Verlust von Kristallwasser, sondern auf einer Anhydridbildung beruht, und wir werden sehen, wie sich dann alle Verwandlungen des Alloxans auf das Leichteste deuten lassen.

Behandelt man Alloxanbromid mit Blausäure, so wird ein Atom Brom durch Wasserstoff vertreten, und denkt man sich in dem so entstandenen Körper das zurückgebliebene Brom durch HO ersetzt, so bekommt man Dialursäure. Andererseits kann dieses Brom gewiß auch durch Wasserstoff ersetzt werden, und man würde dann die Barbitursäure bekommen, von der die gebromten Körper Substitutionsprodukte sind. Es finden hier also ähnliche Beziehungen statt, wie zwischen Glycolsäure und Essigsäure; das Alloxanbromid entspricht dem Chlorür der gechlorten Essigsäure oder dem Chlorid der Glycolsäure, das Alloxan der Glycolsäure, die Dialursäure der Essigsäure und die Barbitursäure dem Aldehyd.



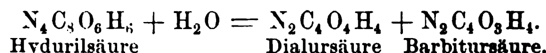
Barbitursäure,	$N_2C_4O_3H_4$	$N_2C_4O_3BrH_3$	Bromür der Dialursäure od. Brombarbitursäure.
Dialursäure,	$N_2C_4O_3(HO)H_3$		
Alloxan,	$N_2C_4O_3(HO)_2H_2$	$N_2C_4O_3Br_2H_2$	Bromid des Alloxans od. Bibrombarbitursäure.

Und die drei bromfreien Substanzen stehen in demselben Verhältnis zueinander, wie die Bernstein-, die Äpfel- und die Weinsäure:



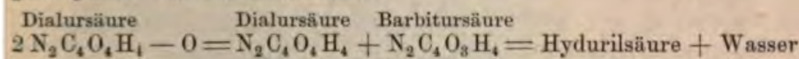
Barbitursäure,	$N_2C_4O_3H_4$	$C_4O_4H_6$,	Bernsteinsäure
Dialursäure,	$N_2C_4O_3(HO)H_3$	$C_4O_4(HO)H_5$,	Äpfelsäure
Alloxan,	$N_2C_4O_3(HO)_2H_2$	$C_4O_4(HO)_2H_4$,	Weinsäure.

Ein anderer Abkömmling der Barbitursäure ist die Hydurilsäure. Denkt man sich nämlich zu dieser ein Atom Wasser hinzu, so kann man sie in Dialur- und Barbitursäure spalten:

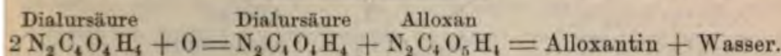


$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + H_2O = \underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + \underset{\text{Barbitursäure.}}{N_2C_4O_3H_4.}$$

Und nun sind alle Reaktionen derselben ganz leicht verständlich. Ihre Bildung beruht zunächst darauf, daß bei der Erhitzung der Dialursäure diese nur zur Hälfte verwandelt wird und eine Doppelverbindung gibt, gerade wie das Alloxantin:

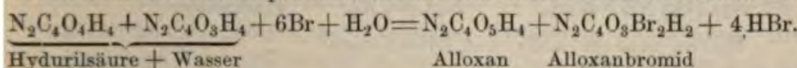


$$\underset{\text{Dialursäure}}{2\,N_2C_4O_4H_4} - O = \underbrace{\underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + \underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4}} = \text{Hydurilsäure} + \text{Wasser}$$



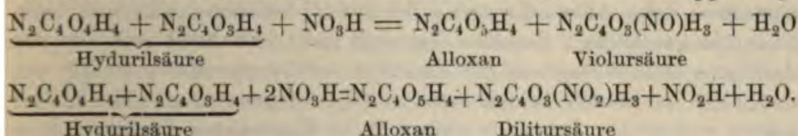
$$\underset{\text{Dialursäure}}{2\,N_2C_4O_4H_4} + O = \underbrace{\underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_5H_4}} = \text{Alloxantin} + \text{Wasser}.$$

Die Einwirkung von Brom auf dieselbe ist ferner ganz klar, die Dialursäure wird dabei zu Alloxan oxydiert und die Barbitursäure gibt das Bibromsubstitutionsprodukt, das mit dem Alloxanbromid identisch ist:



$$\underbrace{N_2C_4O_4H_4 + N_2C_4O_3H_4}_{\text{Hydurilsäure + Wasser}} + 6Br + H_2O = \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_5H_4} + \underset{\text{Alloxanbromid}}{N_2C_4O_3Br_2H_2} + 4\,HBr.$$

Eben so leicht ist die Erklärung der Nitroderivate: Die Violursäure ist nichts anderes als Nitrosobarbitursäure und bildet sich, wie das Alloxanbromid, durch Eintritt von NO in die Barbitursäure, während die andere Hälfte der Hydurilsäure zu Alloxan oxydiert wird. Die Dilitursäure entsteht auf dieselbe Weise durch Eintritt der Gruppe NO_2:



$$\underbrace{N_2C_4O_4H_4 + N_2C_4O_3H_4}_{\text{Hydurilsäure}} + NO_3H = \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_5H_4} + \underset{\text{Violursäure}}{N_2C_4O_3(NO)H_3} + H_2O$$

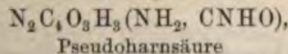
$$\underbrace{N_2C_4O_4H_4 + N_2C_4O_3H_4}_{\text{Hydurilsäure}} + 2NO_3H = \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_5H_4} + \underset{\text{Dilitursäure}}{N_2C_4O_3(NO_2)H_3} + NO_2H + H_2O.$$

Bei Reduktion der Nitrokörper tritt die Gruppe NH_2 an die Stelle von NO oder NO_2; dies geschieht auch hier und es bildet sich die Amidobarbitursäure, welche nichts anderes ist wie Uramil:



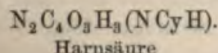
$$\begin{matrix} N_2C_4O_3(NO)H_3 \\ N_2C_4O_3(NO_2)H_3 \end{matrix} \qquad \underset{\text{Uramil}}{N_2C_4O_3(NH_2)H_3}.$$

Und jetzt sind wir auch imstande, die Entstehung der Pseudoharnsäure aus dem Uramil zu verstehen und einzusehen, weshalb auf diesem Wege keine Harnsäure gebildet werden kann. Es lagert sich nämlich dabei offenbar die Cyansäure an die Amidogruppe des Uramils und gibt so eine Harnstoffverbindung der Barbitursäure:



$$\underset{\text{Pseudoharnsäure}}{N_2C_4O_3H_3(NH_2,\ CNHO)},$$

während die Harnsäure ein entsprechender Abkömmling des Cyanamids ist:



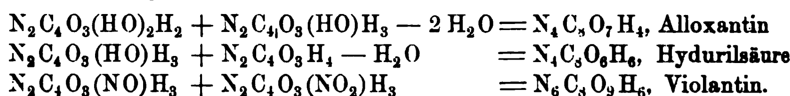
$$\underset{\text{Harnsäure}}{N_2C_4O_3H_3(NCyH)}.$$

Da man das letztere nun nicht aus dem Harnstoff erhalten kann, so war es auch unwahrscheinlich, auf dem eingeschlagenen Wege Harnsäure zu bekommen; man darf aber hoffen, daß die eben dargelegten Beziehungen einen neuen Weg zu diesem Ziele öffnen werden.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Harnsäurederivate der Alloxangruppe zusammengestellt:

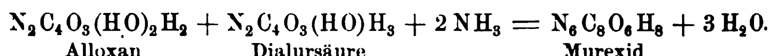
$N_2C_4O_3H_4$	$N_2C_4O_3H_4$	Barbitursäure
$N_2C_4O_3BrH_3$	$N_2C_4O_3BrH_3$	Brombarbitursäure
$N_2C_4O_3Br_2H_2$	$N_2C_4O_3Br_2H_2$	Bibrombarbitursäure
$N_2C_4O_3(HO)H_3$	$N_2C_4O_4H_4$	Dialursäure
$N_2C_4O_3(HO)_2H_2$	$N_2C_4O_5H_4$	Alloxan
$N_2C_4O_3(NO)H_3$	$N_3C_4O_4H_3$	Violursäure
$N_2C_4O_3(NO_2)H_3$	$N_3C_4O_5H_3$	Dilitursäure
$N_2C_4O_3(NH_2)H_3$	$N_3C_4O_3H_5$	Uramil
$N_2C_4O_3(NH_2, CNHO)H_3$	$N_4C_5O_4H_6$	Pseudoharnsäure
$N_2C_4O_3(NCNH)H_3$	$N_4C_5O_3H_4$	Harnsäure.

Hierzu gehören noch drei Alloxantine:



$$N_2C_4O_3(HO)_2H_2 + N_2C_4O_3(HO)H_3 - 2\,H_2O = N_4C_8O_7H_4, \text{ Alloxantin}$$
$$N_2C_4O_3(HO)H_3 + N_2C_4O_3H_4 - H_2O = N_4C_8O_6H_6, \text{ Hydurilsäure}$$
$$N_2C_4O_3(NO)H_3 + N_2C_4O_3(NO_2)H_3 = N_6C_8O_9H_6, \text{ Violantin.}$$

So ähnlich sonst die Bildung dieser drei Substanzen ist, so bemerkt man doch einen Unterschied in der Anzahl der Wasseratome, welche austreten, beim Alloxantin zwei, bei der Hydurilsäure eins und beim Violantin gar keins. Es kann dies aber nicht auffallend sein, da das Austreten von Wasser an die Existenz der Gruppe HO geknüpft ist, und diese ja in den beiden ersteren Gleichungen, aber nicht in der letzten vorkommt. Betrachten wir z. B. die Entstehung des Alloxantins, so finden sich in dem Alloxan und der Dialursäure drei Wasserreste, von denen indessen nur zwei austreten, um Alloxantin zu bilden. Wirkt jedoch gleichzeitig noch Ammoniak darauf ein, so tritt auch das dritte HO als Wasser aus und man bekommt Murexid:



$$\underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_3(HO)_2H_2} + \underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_3(HO)H_3} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Murexid}}{N_6C_8O_6H_8} + 3\,H_2O.$$

Zum Schlusse sage ich meinen Assistenten, den Herren Damm und Deichsel, meinen besten Dank für die eifrige und erfolgreiche Hilfe, die sie mir bei Ausführung dieser Arbeit geleistet haben.

---

15. Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

Zweite Abhandlung.

(Berlin; Lieb. Ann. 130, 129 [1864].)

In der ersten Abhandlung über die Harnsäure (Lieb. Ann. 127, 1 und 199) habe ich mehrere zur Alloxanreihe gehörige Abkömmlinge derselben beschrieben und gezeigt, daß die Barbitursäure ihrer Zusammensetzung nach als der natürliche Mittelpunkt dieser ganzen

Gruppe betrachtet werden kann. Die folgenden Untersuchungen werden die experimentelle Bestätigung dieser Ansicht bringen und dartun, daß man nach den gewöhnlichen Darstellungsmethoden mit Leichtigkeit aus der Barbitursäure alle Glieder der Alloxangruppe erhalten kann. Da nun die Barbitursäure eine Harnstoffverbindung der Malonsäure ist, so lassen sich die Derivate derselben auch von dieser letzteren Säure ableiten, und es sind z. B. die Dialursäure und das Alloxan nichts anderes als Harnstoffverbindungen der Oxy- und der Dioxymalonsäure, d. h. der Tartron- und der Mesoxalsäure, wie dieses Gerhardt schon vom Alloxan vermutet hat.

Die zweite Gruppe der Harnsäureabkömmlinge leitet man bekanntlich von der Parabansäure ab, an die sich einige weniger bekannte Körper, wie die Allantursäure und das Hydantoin, anschließen. Die Parabansäure ist nach ihrem ganzen Verhalten mit Bestimmtheit als Oxalylharnstoff anzusehen, und ihre Beziehungen zu den anderen Substanzen werden jetzt ebenfalls durch das Verhalten der Barbitursäure vollkommen verständlich gemacht. Dieser Körper zerlegt sich nämlich bald in Oxalyl-, bald in Acetylharnstoff, also in Verbindungen der oxydiertesten und der reduziertesten Säure mit zwei Atomen Kohlenstoff, die den Anfang und das Ende der Parabanreihe bilden. Die dazwischen liegenden Glieder sind der Glyoxyl- und der Glycolylharnstoff, d. h. die Allantursäure und das Hydantoin. Diesen Zusammenhang habe ich endlich auch durch die Synthese bestätigt und direkt aus Essigsäure und Harnstoff das Hydantoin dargestellt.

Da hiermit der Nachweis geführt ist, daß die Alloxan- und die Parabangruppe aus den Harnstoffverbindungen der Säuren zwischen der Mesoxal- und der Malonsäure einerseits und der Oxal- und Essigsäure andererseits bestehen, so kann die Frage nach der Konstitution der Harnsäurederivate im großen und ganzen als erledigt betrachtet werden, und es bedürfen nur noch einige weniger wesentliche Punkte der Untersuchung, auf die ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen werde.

§ 1. Alloxangruppe.

Bibrombarbitursäure (Alloxanbromid), $N_2C_4O_3Br_2H_2$.

Die Darstellung dieser Substanz ist schon beschrieben worden (a. a. O., S. 230) und es sind auch schon Analysen derselben mitgeteilt. Ich füge hier noch einige Bestimmungen bei, die mit einer aus Salpetersäure umkristallisierten Probe angestellt sind.

I. 0,5084 g gaben 0,3148 CO_2 und 0,0390 H_2O.
II. 0,4030 „ „ 0,6190 Platinsalmiak.

Die Formel $N_2C_4O_3Br_2H_2$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C_4	16,8	16,9	—
H_2	0,7	0,8	—
Br_2	56,0	—	—
N_2	9,8	—	9,6
O_3	—	—	—

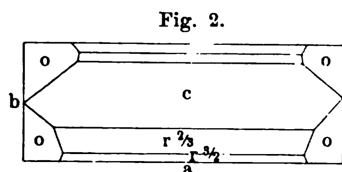
Die Bibrombarbitursäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen, es entsteht Alloxan und es entweicht eine flüchtige Substanz, die die Schleimhäute des Auges und der Nase stark angreift. Zum Umkristallisieren wählt man am besten verdünnte Salpetersäure, welche die Substanz nicht angreift und bei schnellem Erkalten Blätter, bei langsamem prismatische Kristalle von mehreren Linien Länge liefert. Herr Professor **Rammelsberg** hat die Güte gehabt, mir beifolgende Messung mitzuteilen.

„Die Bibrombarbitursäure kristallisiert im zweigliedrigen System. Die Messungen sind nur approximativ. Die Flächen *o* und *r* fehlen öfter oder sind sehr klein, die Fläche *a* ist gekrümmt und matt (siehe die Fig. 2).

$$a:b:c = 0{,}7916:1:0{,}9318.$$

		Berechnet	Beobachtet
o	2 *A* = Winkel in der stumpfen Endkante	117° 48′	117°
	2 *B* = „ „ „ schärferen „	98 32	—
	2 *C* = „ „ „ Seitenkante	—	*112° 40′
	$o:a$ =	130 44	131
	b =	—	*121 6
	c =	123 40	123
	$r^{2/3}:c$ =	141 53	141 30
	a =	128 7	—
	$r^{3/2}:c$ =	119 32	120
	a =	150 28	—
	$r^{2/3}$ =	157 39	158

Fig. 2.



$o = a:b:c$
$r^{2/3} = a:{}^{2}/_{3}c:\infty b$·
$r^{3/2} = a:{}^{3}/_{2}c:\infty b$
$a = a:\infty b:\infty c$
$b = b:\infty a:\infty c$
$c = c:\infty a:\infty b$."

Die Bibrombarbitursäure ist in Äther leicht, in Alkohol sehr leicht löslich und kristallisiert daraus unverändert in großen, oft über einen halben Zoll langen glasglänzenden Prismen von der eben beschriebenen Form. Die Kristalle unterscheiden sich jedoch von den aus Salpetersäure erhaltenen durch Vorherrschen der Oktaederflächen und Verschwinden der Flächen *c* und *r*, sowie durch das Auftreten eines zweiten Oktaeders. An der Luft werden sie in ganz kurzer Zeit weiß und undurchsichtig. Ebenso wird die Säure von konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung aufgenommen und durch Wasser wieder in Kristallen gefällt. Wasserfreie Blausäure löst sie auch mit Leichtigkeit ohne Ver-

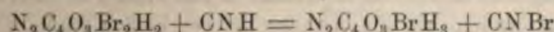
änderung, wässerige dagegen gibt beim Erwärmen Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Überhaupt wird das eine Atom Brom sehr viel leichter durch Wasserstoff ersetzt als das andere und es bedarf kräftiger Reduktionsmittel, um auch das zweite mit diesem Elemente zu vertauschen. So gibt Natriumamalgam zuerst monobrombarbitursaures Natron, und erst nach längerem Einwirken in der Wärme barbitursaures. Jodwasserstoff wirkt unter Erwärmung und Abscheidung von viel Jod auf die Substanz ein und gibt, im Überschusse angewendet, Barbitursäure, in geringerer Menge Hydurilsäure. Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung gibt Dialursäure, in alkoholischer ein gelbes, schwefelhaltiges Pulver. Ebenso wirken alkoholische Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelammonium. Wässeriges Schwefelammon gibt ein Gemenge von barbitursaurem und dialursaurem Ammoniak. Chlor und Brom zersetzen die wässerige Lösung und geben Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff. Letztere Substanz bildet sich auch zuerst bei der Einwirkung von Alkalien neben Brombarbitursäure und Kohlensäure und veranlaßt die Entstehung von Bromoform beim Erwärmen mit denselben. Wir werden auf diese komplizierte Reaktion weiter unten noch näher eingehen müssen.

Das Verhalten der Bibrombarbitursäure beim Erhitzen ist charakteristisch. Sie schmiltzt nämlich unter Entwickelung von sehr viel Bromdämpfen zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt und bei weiterem Erhitzen unter starker Gasentwickelung braun wird und eine schwarze Masse hinterläßt. Hierdurch und durch die Bildung von Bromoform beim Erwärmen mit Alkalien erkennt man sie am besten.

Es gelingt nicht, Cyan oder Äthyl an die Stelle des Broms zu bringen, da Blausäure, wie schon angegeben, Bromcyan und Brombarbitursäure gibt und Zinkäthyl in anderer Weise einwirkt. Läßt man nämlich Zinkäthyl allmählich in eine ätherische Lösung von Bibrombarbitursäure treten, so bildet sich ein amorpher, gelblich-weißer Niederschlag, der sich wie eine direkte Addition von Zinkäthyl und Bibrombarbitursäure verhält. Mit Wasser in Berührung gebracht, entwickelt diese Substanz Äthylwasserstoff, und es scheidet sich Zinkoxydhydrat ab, welches beim Erwärmen auf die Bibrombarbitursäure zersetzend einwirkt und Bromoform und brombarbitursaures Zink gibt.

Monobrombarbitursäure, $N_2C_4O_3BrH_3$.

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von wässeriger Blausäure auf Bibrombarbitursäure, indem Bromcyan entweicht:



$$N_2C_4O_3Br_2H_2 + CNH = N_2C_4O_3BrH_3 + CNBr$$

und scheidet sich beim Abdampfen in weißen Rinden ab, welche aus kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln bestehen. Es gelang

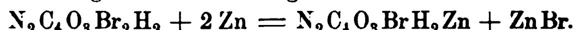
nicht, diese Substanz ganz rein zu erhalten, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

0,5118 g gaben 0,4275 CO_2 und 0,0840 H_2O.

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_3$ verlangt:

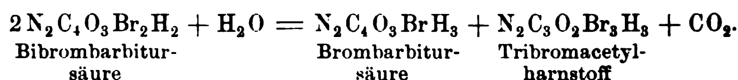
	Berechnet	Gefunden
C	23,2	22,8
H	1,5	1,8

Die Salze der Monobrombarbitursäure können durch Einwirkung von Metallen, Oxydhydraten oder essigsauren Salzen auf Bibrombarbitursäure erhalten werden. So gibt Natriumamalgam mit letzterer Substanz das Natronsalz; Zink löst sich ohne Gasentwickelung in der wässerigen Lösung derselben und gibt das Zinksalz neben Bromzink:



$$N_2C_4O_3Br_2H_2 + 2\,Zn = N_2C_4O_3BrH_2Zn + ZnBr.$$

Ammoniak löst die Bibrombarbitursäure mit Leichtigkeit und gibt beim Erwärmen einen kristallinischen Niederschlag von monobrombarbitursaurem Ammoniak nebst Öltropfen von Bromoform. Die hierbei stattfindende komplizierte Reaktion läßt sich am besten bei der Einwirkung von Barytwasser studieren. Versetzt man nämlich eine kalte wässerige oder alkoholische Lösung von Bibrombarbitursäure mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Barytwasser, so findet man nach einiger Zeit neben kohlensaurem Baryt weiße, harte, undurchsichtige Warzen von monobrombarbitursaurem Baryt und große durchsichtige Blätter von Tribromacetylharnstoff. Dieser letztere Körper zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Kohlensäure, Harnstoff und Bromoform; es werden also die schließlichen Zersetzungsprodukte der Bibrombarbitursäure beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser sein: brombarbitursaurer und kohlensaurer Baryt, Harnstoff und Bromoform. Die Reaktion verläuft demnach in zwei aufeinanderfolgenden Perioden:



$$2\,N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2O = N_2C_4O_3BrH_3 + N_2C_3O_2Br_3H_3 + CO_2.$$

Bibrombarbitursäure — Brombarbitursäure — Tribromacetylharnstoff



$$N_2C_3O_2Br_3H_3 + H_2O = N_2COH_4 + CO_2 + CHBr_3.$$

Ammoniak verhält sich ganz ähnlich, nur daß die Zersetzung des Tribromacetylharnstoffs schon in der Kälte erfolgt und neben Harnstoff noch Isobiuret (siehe dieses) gebildet wird.

Die Brombarbitursäure scheint einbasisch zu sein, wenigstens wurden nur Salze mit einem Atom Metall erhalten.

Brombarbitursaures Ammoniak scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Bibrombarbitursäure in Ammoniak in mikroskopischen rhombischen Nadeln ab, die ziemlich schwer löslich sind. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,3961 g gaben 0,3127 CO_2 und 0,1101 H_2O.
II. 0,2451 g, mit Natronkalk geglüht, gaben 0,7250 Platinsalmiak.

	Berechnet	I	II
C_4	21,4	21,5	—
H_6	2,7	3,1	—
N_2	18,7	—	18,5
Br	—	—	—
O_3	—	—	—

Brombarbitursaures Zink wird am besten durch Einwirkung von Zink auf Bibrombarbitursäure erhalten. Dieses Metall löst sich nämlich sehr leicht und ohne Gasentwickelung in einer erwärmten Lösung der letzteren und gibt beim Erkalten Kristalle des Zinksalzes. Das hier untersuchte Salz war aus der Verbindung der Bibrombarbitursäure mit Zinkäthyl erhalten, nachdem diese Substanz mit Wasser gekocht und das überschüssige Zinkoxydhydrat durch Essigsäure gelöst war, indem das Zinkoxydhydrat die Bibrombarbitursäure in derselben Weise wie Barythydrat zersetzt. Das Salz kristallisiert in ziemlich großen, deutlich ausgebildeten prismatischen Kristallen und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es enthält acht Atome Kristallwasser, von denen sechs bei mehrstündigem Trocknen bei 130° fortgehen.

3,5736 g gaben, bei 130° getrocknet, 0,6188 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_2Zn + 8$ aq. verlangt für einen Verlust von 6 aq.:

	Berechnet	Gefunden
6 aq.	17,4	17,3

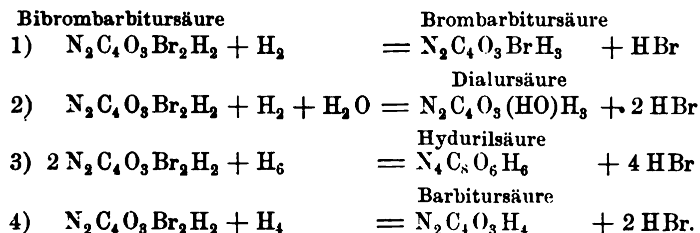
0,793 g des getrockneten Salzes gaben 0,1246 Zn_2O.

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_2Zn + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Zn	12,5	12,6

Barbitursäure (Malonylharnstoff), $N_2C_4O_3H_4$.

Man erhält die Barbitursäure aus dem Bibromsubstitutionsprodukt durch Einführung von Wasserstoff; indessen gelingt dies nur mit Natriumamalgam und Jodwasserstoff, da andere Reagentien nur das eine Atom Brom reduzieren und das zweite nicht angreifen oder durch OH ersetzen. Es finden im ganzen vier verschiedene Arten der Reduktion statt:



Bibrombarbitursäure — Brombarbitursäure

1) $N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2 = N_2C_4O_3BrH_3 + HBr$

Dialursäure

2) $N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2 + H_2O = N_2C_4O_3(HO)H_3 + 2\,HBr$

Hydurilsäure

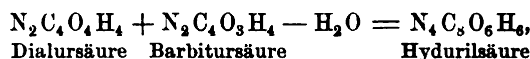
3) $2\,N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_6 = N_4C_8O_6H_6 + 4\,HBr$

Barbitursäure

4) $N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_4 = N_2C_4O_3H_4 + 2\,HBr.$

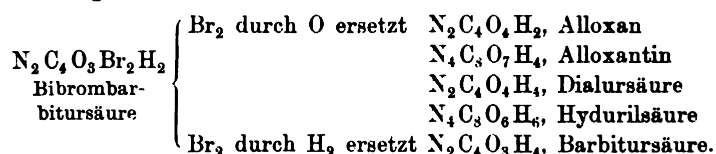
Metallisches Zink wirkt nach der ersten Gleichung auf Bibrombarbitursäure ein, Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung nach der

zweiten, Jodwasserstoff in geringerer oder größerer Menge nach der dritten oder der vierten. Die Bildung der Dialursäure auf diesem Wege ist leicht verständlich, da hierzu in der jedenfalls zuerst gebildeten Brombarbitursäure nur Brom durch HO ersetzt zu werden braucht, und eben so einfach ist die Bildung der Hydurilsäure durch eine unvollkommene Reduktion mittels Jodwasserstoff zu erklären. Dieselbe geht dabei nämlich weiter wie beim Schwefelwasserstoff und bleibt zwischen der Dialur- und Barbitursäure stehen. Es ist hiermit synthetisch die alloxantinartige Natur der Hydurilsäure nachgewiesen, und die aus den Zersetzungen derselben hergeleitete Bildungsgleichung (a. a. O., S. 233):



$$\underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + \underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4} - H_2O = \underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6},$$

wonach sie als eine mit Wasseraustritt verbundene Addition von Dialursäure und Barbitursäure zu betrachten ist, bestätigt. Da endlich die Dialursäure, wie bekannt, mit Leichtigkeit Sauerstoff aufnimmt und Alloxantin und Alloxan gibt, so kann jetzt die ganze in der folgenden Tabelle zusammengestellte Reihe des Alloxans aus der Bibrombarbitursäure dargestellt werden.



$N_2C_4O_3Br_2H_2$ Bibrombarbitursäure:

Br_2 durch O ersetzt	$N_2C_4O_4H_2$,	Alloxan
	$N_4C_8O_7H_4$,	Alloxantin
	$N_2C_4O_4H_4$,	Dialursäure
	$N_4C_8O_6H_6$,	Hydurilsäure
Br_2 durch H_2 ersetzt	$N_2C_4O_3H_4$.	Barbitursäure.

Je nachdem man also in der Bibrombarbitursäure das Brom durch O oder H_2 ersetzt, erhält man das oxydierteste oder das reduzierteste Glied der Alloxanreihe, zwischen denen die übrigen Glieder in der Mitte liegen. Und es ist diese Reihe nicht nur den Formeln nach zusammenhängend, man kann sie auch experimentell von jedem Endgliede ausgehend Schritt für Schritt durchlaufen. Die Darstellung der Barbitursäure geschah ja aus dem Alloxan durch die Dialursäure und Hydurilsäure hindurch, und aus der Barbitursäure erhält man, wie wir weiter unten sehen werden, mit Leichtigkeit die Bibrombarbitursäure, aus der wir eben die ganze Reihe haben stufenweise entstehen sehen.

Zur Darstellung der Barbitursäure mittels Natriumamalgam trägt man die Bibromsäure in kleinen Portionen in mit wenig Wasser übergossenes Amalgam ein. Es scheiden sich hierbei unter Erwärmung, die durch Abkühlen vermindert werden muß, Kristalle von monobrombarbitursaurem Natron aus, die erst durch längeres Behandeln mit überschüssigem Amalgam im Wasserbade in barbitursaures Natron übergeführt werden. Nach Beendigung der Operation wird die Salzmasse in Wasser gelöst, filtriert, mit Essigsäure neutralisiert, und das in Kristallen abgeschiedene barbitursaure Natron in starke Salzsäure eingetragen, aus der die Säure in kleinen prismatischen oder blätterigen

Kristallen auskristallisiert. Die Zersetzung ist schwer vollständig zu bewirken, so daß das barbitursaure Natron in der Regel noch Brom enthält, und da außerdem eine nebenher laufende tiefere Zersetzung unter Bildung von Bromoform nicht ganz vermieden werden kann, so ist es zweckmäßiger, Jodwasserstoff anzuwenden. Hierbei verfährt man am zweckmäßigsten so, daß etwa 50 g Bibrombarbitursäure mit ungefähr dem doppelten Gewicht konzentriertester Jodwasserstoffsäure übergossen und dann etwa eine Viertelstunde im Wasserbade erwärmt werden. Die Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, das ausgeschiedene Jod abfiltriert und das noch gelöste durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Erkalten der, wenn nötig, noch eingedampften Flüssigkeit erhält man schöne große, prismatische Kristalle, von denen Herr Professor Rammelsberg die Güte gehabt hat, folgende Messung anzustellen.

„Die Barbitursäure ist zweigliedrig:

$$a:b:c = 0{,}697\,18:1:1{,}4106.$$

Prismatische Kombinationen eines rhombischen Prismas p, der Abstumpfung der stumpfen Kante a', der Endfläche c und einer auf die scharfen Kanten von p aufgesetzten Zuschärfung q:

$$p = a:b:\infty c, \qquad a = a:\infty b:\infty c,$$
$$q = b:c:\infty a, \qquad c = c:\infty a:\infty b.$$

	Berechnet	Beobachtet
$p:p$ an a =	—	*110° 14′
b =	69° 46′	—
$p:a$ =	145 7	145 0
$q:q$ an c =	70 40	—
b =	109 20	—
$q:c$ =	—	*125 20
$p:q$ =	117 49	—

Die Kristalle sind nicht scharf meßbar, weil die Flächen nicht glänzend genug. q ist oft am einen Ende auf der einen Seite sehr groß, auf der anderen ganz klein.“

Außer in der eben beschriebenen Form erhält man die Säure beim Abscheiden aus den Salzen häufig noch in Blättern und endlich in Nadeln beim Abkühlen einer mit Jod erwärmten wässerigen Lösung. Die Barbitursäure enthält Kristallwasser, welches sie unter dem Exsiccator schon in kurzer Zeit vollständig verliert. Die mit Jodwasserstoff dargestellten prismatischen Kristalle zeigten, nachdem sie $1\frac{1}{2}$ Stunden im Exsiccator gelegen hatten, folgenden Wassergehalt:

2,2850 g gaben, bei 110° getrocknet, 0,4923 Wasser.

Die Formel $N_2C_4O_3H_4 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden
4 aq.	21,9	21,5

Die getrocknete Säure gab folgende Zahlen:

I. 0,2745 g, mit Natriumamalgam dargestellt, gaben 0,3789 CO_2 und 0,0855 H_2O.

II. 0,4711 g, mit Jodwasserstoff dargestellt, gaben 0,6493 CO_2 und 0,1412 H_2O.

III. 0,4239 g, aus einer mit Jod versetzten heißen wässerigen Lösung in Nadeln auskristallisiert, gaben 0,5813 CO_2 und 0,1238 H_2O.

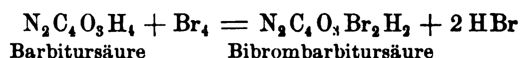
IV. 0,2887 g der ersten Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht, 1,0188 Platinsalmiak.

V. 0,3725 g der zweiten Substanz gaben 1,2864 Platinsalmiak.

Die Formel $N_2C_4O_3H_4$ verlangt:

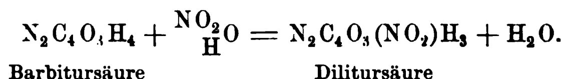
	Berechnet	I	II	III	IV	V
C_4	37,5	37,6	37,6	37,4	—	—
H_4	3,1	3,5	3,3	3,2	—	—
N_2	21,9	—	—	—	22,1	21,6
O_3	—	—	—	—	—	—

Die Barbitursäure löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und kristallisiert beim schnellen Erkalten daraus in kleinen, glänzenden, alloxantinähnlichen Prismen, beim langsamen in größeren Kristallen. Salzsäure und verdünnte Salpetersäure lösen sie ebenfalls ohne Veränderung. Chlor zersetzt die wässerige Lösung und gibt Kristalle, die durch einen Überschuß wieder zersetzt werden. Jod löst sich beim Erwärmen etwas in der Lösung auf, beim Erkalten kristallisiert aber die unveränderte Säure in Nadeln aus. Brom und rauchende Salpetersäure geben direkt die Substitutionsprodukte, ersteres die Bibromsäure, letzteres die Nitrosäure, d. h. Dilitursäure:



$$N_2C_4O_3H_4 + Br_4 = N_2C_4O_3Br_2H_2 + 2\,HBr$$

Barbitursäure — Bibrombarbitursäure



$$N_2C_4O_3H_4 + {}^{NO_2}_{H}O = N_2C_4O_3(NO_2)H_3 + H_2O.$$

Barbitursäure — Dilitursäure

Salpetrigsaures Kali gibt Nitrosobarbitursäure (Violursäure). Schwefligsaures Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Die Barbitursäure schmilzt unter Zersetzung und verwandelt sich dabei in eine feste gelbe Masse, die wahrscheinlich aus Bibarbitursäure (s. d.) besteht und sich bei weiterem Erhitzen bräunt. Sie ist zweibasisch und liefert Salze mit 1 und 2 At. Metall, und zwar vorzugsweise saure. Letztere erhält man mit essigsauren Salzen, das neutrale Bleisalz mit Bleizucker und das Natronsalz durch Fällen der alkalischen Lösung mit Alkohol.

Barbitursaures Ammoniak scheidet sich beim Vermischen von Barbitursäurelösung mit essigsaurem Ammoniak in langen, glänzend weißen Nadeln ab, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem ziemlich leicht löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

0,3045 g gaben 0,3699 CO_2 und 0,1416 H_2O.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3(NH_4)$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C_4	33,1	33,1
H_7	4,84	5,16
N_2	—	—
O_3	—	—

Barbitursaures Kali erhält man beim Vermischen einer Lösung von Barbitursäure und essigsaurem Kali in feinen, konzentrisch gruppierten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem noch leichter löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

0,3242 g gaben 0,1680 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3K$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
K	23,5	23,2

Saures barbitursaures Natron erhält man in kleinen Kristallen auf Zusatz von Essigsäure zu der stark alkalischen Lösung, die sich beim Behandeln von Bibrombarbitursäure mit Natriumamalgam bildet. Es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich daher beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Natron und der Säure nicht ab.

Neutrales barbitursaures Natron fällt beim Zusatz von absolutem Alkohol zu einer Lösung von Barbitursäure in reiner Natronlauge in weißen, amorphen Flocken, die sehr bald rot werden und Kristallwasser enthalten.

0,9768 g gaben, bei 110° getrocknet, 0,1774 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3H_2Na_2 + 4$ aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden
4 aq.	17,3	18,1

0,3026 g des getrockneten Salzes gaben 0,2818 schwefelsaures Natron.

Die Formel $N_2C_4O_3H_2Na_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Na_2	26,7	26,5

Barbitursaurer Baryt fällt in farblosen mikroskopischen Prismen, die in kaltem und heißem Wasser schwer löslich sind, bei Zusatz von essigsaurem Baryt zu einer Lösung von Barbitursäure. Das Salz enthält Kristallwasser, welches selbst nach mehrstündigem Trocknen bei 150° nur zur Hälfte fortging.

0,9160 g verloren bei 150° 0,0380 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3Ba + 2$ aq. verlangt für den Verlust von 1 aq.:

	Berechnet	Gefunden
aq.	4,4	4,2

I. 0,3302 g, bei 150° getrocknet, gaben 0,1856 schwefelsauren Baryt.
II. 0,3392 g, aus dem Natronsalz dargestellt und getrocknet, gaben 0,1906 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3Ba +$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
Ba	33,49	33,35	33,04

Barbitursaures Kupfer kann erhalten werden durch Fällen einer Lösung von Barbitursäure mit essigsaurem Kupfer oder von barbitursaurem Natron mit Kupfervitriol, und bildet kleine, schön grün gefärbte, prismatische Kristalle, die bei 110° ihr Wasser verlieren und braun werden, indem sie anfangen, sich zu zersetzen. Das zur Analyse verwendete Salz war mit barbitursaurem Natron dargestellt und unter dem Exsiccator getrocknet.

I. 0,2737 g gaben 0,2569 CO_2 und 0,0840 H_2O.
II. 0,3654 „ „ 0,3422 CO_2 „ 0,1156 H_2O.
III. 0,2919 „ „ 0,0624 Kupferoxyd.
IV. 0,2540 „ aus Barbitursäure und essigsaurem Kupferoxyd, gaben 0,0550 Kupferoxyd.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3Cu + 3$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV
C_4	25,8	25,6	25,5	—	—
H_6	3,2	3,4	3,5	—	—
Cu	17,1	—	—	17,1	17,3

Neutrales barbitursaures Blei fällt beim Vermischen einer Lösung von Barbitursäure oder barbitursaurem Natron mit Bleiessig als ein weißer, kristallinischer Niederschlag, der wasserfrei ist.

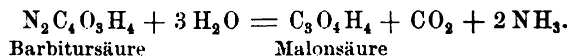
0,3357 g gaben 0,3073 schwefelsaures Blei.

Die Formel $N_2C_4O_3H_2Pb_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pb_2	62,2	62,9

Barbitursaures Silber ist ein weißer, amorpher Niederschlag.

Die Barbitursäure zersetzt sich beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge und zerfällt unter Wasseraufnahme in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak:



$$\underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4} + 3\,H_2O = \underset{\text{Malonsäure}}{C_3O_4H_4} + CO_2 + 2\,NH_3.$$

Zur Darstellung der Malonsäure wurden 5 g Barbitursäure mit Kalilauge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler zwei Stunden lang gekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert, mit Bleizucker gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen wurde eine sehr saure Flüssigkeit erhalten, die einen Anfang von Kristallisation zeigte, keinen Stickstoff enthielt und mit der von Dessaignes aus Äpfelsäure erhaltenen Malonsäure in ihrem Verhalten übereinstimmte. Zur Darstellung des Silbersalzes wurden einige Tropfen salpetersaure Silberlösung hinzugefügt, abfiltriert und die Flüssigkeit mit einem Überschuß von salpetersaurem Silber versetzt. Es bildete sich dabei ein vollkommen weißer, kristallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop eigentümlich zerfressene

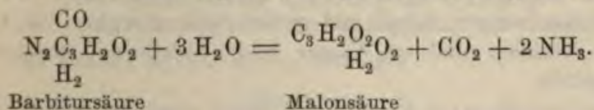
Prismen zeigte. Die darüber stehende Flüssigkeit gab auf Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak noch einen reichlichen amorphen Niederschlag, der sich zuerst in voluminöse, feine Nadeln und dann in einen schweren, aus denselben zerfressenen Kristallen bestehenden Niederschlag verwandelte.

I. 0,3123 g gaben 0,1318 CO_2 und 0,0260 H_2O.
II. 0,3783 „ „ mit Schwefelsäure erhitzt, 0,3680 schwefelsaures Silber.

Die Formel des neutralen malonsauren Silbers, $C_3O_4H_2Ag_2$, verlangt:

	Berechnet	I	II
C_3	11,3	11,5	—
H_2	0,6	0,9	—
Ag_2	67,9	—	67,35
O_4	—	—	—

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, daß die Barbitursäure ein Amid der Kohlensäure und der Malonsäure, d. h. Malonylharnstoff ist, und es wird ihre Zersetzung durch folgende Gleichung erklärt:



$$N_2\overset{CO}{\underset{H_2}{C_3H_2O_2}} + 3\,H_2O = \underset{H_2}{C_3H_2O_2}O_2 + CO_2 + 2\,NH_3.$$

Barbitursäure Malonsäure

Dieses Resultat ist besonders deswegen von Interesse, weil, wie wir gesehen haben, die Barbitursäure den direkten Ausgangspunkt für die Darstellung aller zur Alloxangruppe gehörigen Derivate bildet und die Konstitution der letzteren somit auch nachgewiesen ist.

Bibarbitursäure, $N_4C_8O_5H_6$.

Die Barbitursäure verwandelt sich beim Erhitzen in eine gelbe unlösliche Masse, die vermutlich aus dem Ammoniaksalz der Bibarbitursäure besteht. Die Zersetzung findet weit regelmäßiger statt, wenn man die Säure in konzentriertem Glycerin erhitzt. Erwärmt man nämlich ein Gemenge von gleichen Teilen Glycerin und trockener Barbitursäure auf 150°, so bemerkt man eine schwache Gasentwickelung und nach Beendigung derselben hat sich die Masse in einen Brei von gelben prismatischen Kristallen eines neuen Ammoniaksalzes verwandelt. Zur Reinigung erwärmt man die Kristalle mit Kalilauge bis zur Entfernung des Ammoniaks, und filtriert die heiße Lösung in überschüssige heiße Salzsäure. Man erhält so einen weißen, amorphen Niederschlag, der aber noch kalihaltig ist und sich nicht filtrieren läßt. Man digeriert denselben daher nach dem Abpressen noch so lange im Wasserbade mit neuer Salzsäure, bis er kristallinisch geworden und sich zu Boden gesetzt hat, und wäscht ihn endlich zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus. Das erhaltene weiße, in Wasser fast unlösliche Pulver ist Bibarbitursäure und enthält kein Kristallwasser.

I. 0,2829 g gaben 0,4192 CO_2 und 0,0710 H_2O.
II. 0,2786 „ „ 0,4132 CO_2 „ 0,0709 H_2O.
III. 0,3071 „ mit Natronkalk geglüht, gaben 1,1287 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_5H_6$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III
C_8	40,4	40,4	40,4	—
H_6	2,5	2,8	2,8	—
N_4	23,2	—	—	23,0
O_5	—	—	—	—

Die Bibarbitursäure entsteht durch Vereinigung zweier Moleküle Barbitursäure und Austritt von Wasser:



$$2\,N_2C_4O_3H_4 = N_4C_8O_5H_6 + H_2O,$$
Barbitursäure Bibarbitursäure

und das entstandene Wasser zersetzt wahrscheinlich einen Teil der Barbitursäure und gibt so zu dem Auftreten von Kohlensäure und Ammoniak Veranlassung. Die Ausbeute ist übrigens sehr reichlich. — Die Bibarbitursäure verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ist zweibasisch und gibt Salze mit einem und mit zwei Metall. Die sauren sind in Wasser schwer löslich und größtenteils amorph. Die neutralen Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol gefällt.

Bibarbitursaures Ammoniak erhält man, wie eben beschrieben, beim Erhitzen von Barbitursäure mit Glycerin. Zur Reinigung wurde dasselbe in viel heißem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst, filtriert und mit Essigsäure versetzt, worauf sich farblose, feine, mikroskopische Nadeln dieses Salzes abschieden. Es enthält kein Kristallwasser und ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich.

0,2474 g gaben 0,3384 CO_2 und 0,0868 H_2O.

Die Formel $N_4C_8O_5H_5(NH_4)$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C_8	37,6	37,5
H_9	3,5	3,9
N_5	—	—
O_5	—	—

Bibarbitursaures Kali entsteht auf Zusatz von Essigsäure zu einer Lösung der Säure in Kali. Es scheidet sich als gelatinöse, kleisterähnliche Masse ab, so daß die ganze Flüssigkeit selbst bei ziemlicher Verdünnung erstarrt. Nach dem Trocknen bildet es ein weißes, amorphes, in Wasser beinahe unlösliches Pulver. Das Salz verlor beim Trocknen bei 120° 8,1 Proz. Wasser, eine Zahl, welche keinem bestimmten Wassergehalte entspricht.

0,2554 g der getrockneten Substanz gaben 0,0813 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_4C_8O_5H_5K$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
K	14,13	14,27

Neutrales bibarbitursaures Natron wurde durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes in Natronlauge mit Alkohol erhalten, gab aber nur annähernd mit der Formel



$$N_4C_8O_6H_4Na_2 + 4\ aq.$$

übereinstimmende Zahlen.

Einwirkung von Brom auf Bibarbitursäure.

Beim Behandeln mit Wasser und Brom verwandelt sich die Bibarbitursäure in kurzer Zeit in gelbe prismatische Kristalle, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind. Läßt man diese mit Wasser stehen oder behandelt man sie mit heißem Wasser oder Alkohol, so verlieren sie Bromwasserstoff, indem sie weiß werden, und geben Bibrombibarbitursäure.

Bromwasserstoff - Bibrombibarbitursäure, $N_4C_8O_5H_5Br_3$. — Die eben beschriebenen gelben Kristalle, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet, gaben folgende Zahlen:

I. 0,3523 g gaben 0,2610 CO_2 und 0,0382 H_2O.
II. 0,3320 „ „ mit Kalk geglüht, 0,3962 AgBr.

Die Formel $N_4C_8O_5H_5Br_3$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C_8	20,1	20,2	—
H_5	1,05	1,2	—
Br_3	50,3	—	50,8
N_4	—	—	—
O_5	—	—	—

Bibrombibarbitursäure, $N_4C_8O_5H_4Br_2$. — Das gelbe Bromid verliert schon beim Stehen mit Wasser Bromwasserstoff und verwandelt sich in weiße Kristalle von Bibrombibarbitursäure nach der Gleichung:



$$N_4C_8O_5H_5Br_3 = N_4C_8O_5H_4Br_2 + HBr.$$

Gelbes Bromid Weißes Bromid

Wird dasselbe mit vielem Wasser schnell zum Kochen erhitzt, so löst es sich mit gelber Farbe, die aber gleich wieder verschwindet. Beim Erkalten erhält man dann große, farblose, glänzende Prismen, welche aus Bibrombibarbitursäure bestehen und Kristallwasser enthalten.

I. 2,4637 g gaben, bei 110° getrocknet, 0,0939 aq.
II. 1,4322 „ „ „ „ „ 0,0466 „

Die Formel $N_4C_8O_5H_4Br_2 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
2 aq.	4,3	3,8	3,7

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,3747 g gaben 0,3304 CO_2 und 0,0466 H_2O.
II. 0,2830 „ „ mit Kalk geglüht, 0,2674 Bromsilber.

Die Formel $N_4C_8O_5H_4Br_2$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C_8	24,2	24,0	—
H_4	1,0	1,38	—
Br_2	40,4	—	40,2
N_4	—	—	—
O_5	—	—	—

Das gelbe Bromid scheint übrigens nur eine einfache Addition von Bromwasserstoff zu dem weißen zu sein, da dieses im getrockneten Zustande mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure sogleich gelb wird und sich in ersteres verwandelt. Daß man es mit Substitutionsprodukten der Bibarbitursäure zu tun hat, zeigt das Verhalten beider Bromide gegen Jodwasserstoffsäure, mit der sie unter Abscheidung von Jod Bibarbitursäure geben.

Dampft man die Lösung des gelben oder weißen Bromids weiter ein, so wird die Bibrombibarbitursäure zersetzt und man erhält beim Erkalten Kristalle, die aber mindestens zwei verschiedenen Körpern angehören. Es scheinen ebenfalls Bromide zu sein, sie stehen aber nicht mehr in dem einfachen Zusammenhange mit der Bibarbitursäure wie die beiden eben beschriebenen, da mit Jod verschiedene Produkte entstehen. Ich habe diese Kristalle nicht weiter untersucht, wegen der Umständlichkeit und Kostbarkeit der Darstellung, die nicht gering erscheinen kann, wenn man die außerordentlich lange Reihe aufeinanderfolgender Operationen bedenkt, welche von der Harnsäure bis zu diesen Bromiden führt. Aus demselben Grunde sehe ich mich auch verhindert, das Studium der Barbitursäure weiter fortzusetzen, obgleich dasselbe noch viele interessante Resultate zu versprechen scheint.

§ 2. Parabangruppe.

Tribromacetylharnstoff, $N_2C_3O_2H_3Br_3$.

Läßt man eine warm gesättigte und erkaltete Lösung von Bibrombarbitursäure mit Brom stehen, so bilden sich nach etwa 12stündiger Ruhe unter langsamer Entwickelung von Kohlensäure oft zollange, farblose, prismatische Nadeln; schüttelt man dagegen die Flüssigkeit, so entsteht die Substanz schneller, scheidet sich dann aber in feineren und kürzeren Nadeln ab. Ist ein Überschuß von Brom vorhanden, so besitzen die Kristalle eine rote Farbe, ähnlich wie die des sauren chromsauren Kalis; es rührt dies von einer Verbindung der Substanz mit Brom her, die übrigens so locker ist, daß die roten Kristalle, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, sehr bald weiß werden und alles Brom verlieren. Trocken halten sie dasselbe dagegen lange zurück. Es ist dies offenbar eine ähnliche Erscheinung wie die kürzlich von Berend beschriebene Addition von Brom zu den Trisulfokohlensäureäthern. Chlor wirkt ganz ähnlich wie Brom und gibt nicht ein Chlor-, sondern ein Bromprodukt. Leitet man dasselbe in eine Lösung von Bibrombar-

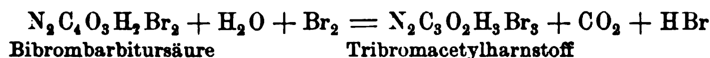
bitursäure, so scheiden sich voluminöse, feine Nadeln von Tribromacetylharnstoff ab, die kein Chlor enthalten. Überhaupt ist das Verhalten des Broms zu den Körpern dieser Gruppe viel glatter wie das des Chlors. Zur Analyse wurde die mit Brom dargestellte Substanz aus Alkohol umkristallisiert und gab folgende Zahlen:

I. 0,5320 g gaben 0,2113 CO_2 und 0,0500 H_2O.
II. 0,6374 „ „ 0,2515 „ „ 0,0610 „
III. 0,6463 „ „ mit Natronkalk geglüht, 0,8432 Platinsalmiak.
IV. 0,5090 „ „ 0,6646 Platinsalmiak.
V. 0,5891 „ mit Kalk geglüht, gaben 0,9836 Bromsilber.

Die Formel $N_2C_3O_2H_3Br_3$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV	V
C_3	10,6	10,8	10,76	—	—	—
H_3	0,9	1,04	1,06	—	—	—
N_2	8,26	—	—	8,17	8,17	—
Br_3	70,8	—	—	—	—	71,06
O_2	—	—	—	—	—	—

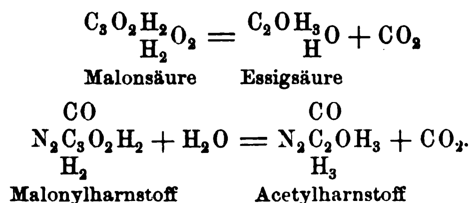
Die Entstehung des Tribromacetylharnstoffs aus der Bibrombarbitursäure findet nach folgender Gleichung statt:



$$N_2C_4O_3H_2Br_2 + H_2O + Br_2 = N_2C_3O_2H_3Br_3 + CO_2 + HBr$$

Bibrombarbitursäure — Tribromacetylharnstoff

und ist so zu erklären, daß die Gruppe der Malonsäure in der Barbitursäure ebenso in Kohlensäure und Essigsäure zerfällt, wie dies die freie Malonsäure beim Erhitzen tut:



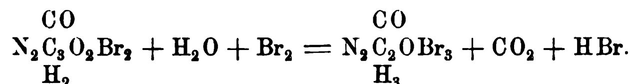
$$\frac{C_3O_2H_2}{H_2}O_2 = \frac{C_2OH_3}{H}O + CO_2$$

Malonsäure — Essigsäure

$$N_2\overset{CO}{\underset{H_2}{C_3O_2H_2}} + H_2O = N_2\overset{CO}{\underset{H_3}{C_2OH_3}} + CO_2.$$

Malonylharnstoff — Acetylharnstoff

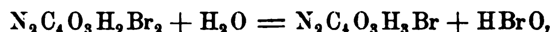
In unserem Falle, wo nicht Malonyl-, sondern Bibrommalonylharnstoff angewendet ist, wirkt dann noch ein Molekül Brom ein, so daß Tribromacetylharnstoff entsteht:



$$N_2\overset{CO}{\underset{H_2}{C_3O_2Br_2}} + H_2O + Br_2 = N_2\overset{CO}{\underset{H_3}{C_2OBr_3}} + CO_2 + HBr.$$

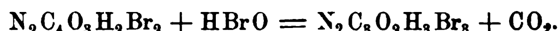
In ähnlicher Weise bildet sich diese Substanz in der ersten Periode der Einwirkung von Alkalien auf Bibrombarbitursäure. Versetzt man nämlich eine Lösung der letzteren mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge Barytwasser, so entstehen Warzen von brombarbitursaurem Baryt und Blätter von Tribromacetylharnstoff (siehe unter Brombarbitursäure). Es treten hierbei zwei Moleküle Bibrombarbitursäure in die Reaktion ein; man kann diese des leichteren Ver-

ständnisses halber in zwei Teile zerlegen. Zuerst wirkt ein Atom Bibromsäure auf ein Atom Wasser und gibt Monobromsäure und HBrO:



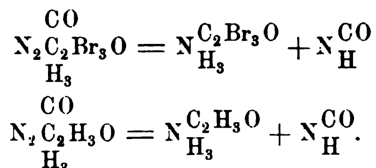
$$N_2C_4O_3H_2Br_2 + H_2O = N_2C_4O_3H_3Br + HBrO,$$

welches dann mit einem zweiten Atom Bibromsäure Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff gibt:



$$N_2C_4O_3H_2Br_2 + HBrO = N_2C_3O_2H_3Br_3 + CO_2.$$

Der Tribromacetylharnstoff kristallisiert in Nadeln und wurde nur nach der zuletzt beschriebenen Methode in Blättern erhalten. Er ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in Nadeln. Beim Kochen damit zersetzt er sich unter Bildung von Bromoform und Entwickelung eines stechenden Geruches, der von einer teilweisen Verflüchtigung der Substanz herrührt. Ebenso reizt auch der Staub derselben die Schleimhäute der Nase und des Auges sehr heftig. In heißem Alkohol löst sie sich leicht und kristallisiert beim Erkalten in sehr schönen, sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 148° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 123° kristallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erwärmen geht ein kristallinisch erstarrendes Öl über, das vermutlich Tribromacetamid ist, und es bleiben Kristalle zurück, welche sich wie Cyansäure [1]) verhalten. Es ist dies durchaus dem Zerfallen des Acetylharnstoffs in Acetamid und Cyansäure entsprechend:



$$N_2\begin{matrix}CO\\C_2Br_3O\\H_3\end{matrix} = N\begin{matrix}C_2Br_3O\\H_3\end{matrix} + N\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}$$

$$N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_3O\\H_3\end{matrix} = N\begin{matrix}C_2H_3O\\H_3\end{matrix} + N\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}.$$

Schwefelwasserstoff zersetzt die Substanz nicht. Beim Eintragen in Schwefelammonium findet heftige Entwickelung von Schwefelwasserstoff unter Erwärmung statt, es entsteht viel Schwefel, Bromammonium und eine Substanz, die nicht näher untersucht wurde. — Jodwasserstoff greift den Tribromacetylharnstoff nur wenig an und gibt eine dem Bromgehalt bei weitem nicht entsprechende Menge Jod. Was dabei entsteht, wurde nicht weiter verfolgt. — Besonderes Interesse verdient die Einwirkung der Alkalien. Erwärmt man nämlich die Substanz mit Alkalien oder den essigsauren Salzen derselben, so zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform:



$$N_2C_3O_2Br_3H_3 + H_2O = N_2COH_4 + CO_2 + CHBr_3.$$

Dieser Zersetzung geht übrigens die Bildung eines wenig beständigen Salzes voraus, welches beim Erhitzen in die eben genannten einfachen Bestandteile zerfällt. So löst sich z. B. die Substanz mit Leichtig-

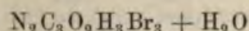
[1]) Cyanursäure.

keit in Barytwasser und wird bei sofortigem Zusatz einer Säure unverändert in Nadeln gefällt. Läßt man die Lösung indessen einige Zeit stehen, so wird sie nicht mehr gefällt und gibt dann beim Verdunsten im Vakuum eine durchsichtige amorphe Masse, die an der Luft unter Wasseraufnahme kristallinisch wird. Dieses Barytsalz löst sich sehr leicht in Wasser und auch in absolutem Alkohol, aus dem es beim Verdunsten an der Luft als kristallinische, aus ziemlich starken Nadeln bestehende Masse erhalten wird. Diese Nadeln enthalten Kristallwasser, welches unter dem Exsiccator fortgeht. Das Salz ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur wenig beständig und riecht immer nach Bromoform; man kann daher auf die Analyse nicht viel Gewicht legen.

0,5208 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,1580 schwefelsauren Baryt.

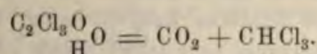
Dies entspricht 18,6 Proz., während ein Salz durch Addition von Barythydrat zu Tribromacetylharnstoff von der Zusammensetzung $N_2C_3O_2H_3Br_3 + BaHO$ 16,1 Proz. Baryum verlangt. Daß keine tiefere Zersetzung stattgefunden, erkennt man leicht an der Bildung von Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform beim Erhitzen mit Wasser; das Salz muß also diese Elemente noch enthalten.

Versetzt man die Lösung des Barytsalzes vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die freie Säure, welche beim Erhitzen dieselben Produkte liefert wie das Barytsalz und demnach wahrscheinlich die Zusammensetzung



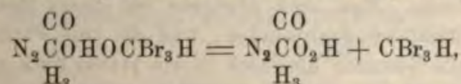
$$N_2C_3O_2H_3Br_3 + H_2O$$

besitzt. Mit Ammoniak neutralisiert, gibt die Säure das Ammoniaksalz, welches beim Erhitzen ebenfalls nur Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform liefert. Die Bildung dieser drei Substanzen bei der Einwirkung von Alkalien auf Tribromacetylharnstoff stimmt ganz mit der Zersetzung der Trichloressigsäure unter diesen Verhältnissen überein. Diese Säure zerlegt sich nämlich beim Erwärmen mit Alkalien in Kohlensäure und Chloroform:



$$\begin{matrix} C_2Cl_3O \\ H \end{matrix} O = CO_2 + CHCl_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet das Tribromacetyl im Harnstoff:



$$N_2\begin{matrix} CO \\ COHOCBr_3H \\ H_3 \end{matrix} = N_2\begin{matrix} CO \\ CO_2H \\ H_3 \end{matrix} + CBr_3H,$$

indem CBr_3 sich mit dem einen Atom Wasserstoff des Wassers vereinigt, während die Gruppe $N_2\begin{matrix} CO \\ CO_2H \\ H_3 \end{matrix}$ in $CO_2 + N_2\begin{matrix} CO \\ H_4 \end{matrix}$ zerfällt. Daß diese Reaktion wirklich so von statten geht, beweist das Verhalten des Tribromacetylharnstoffs zu Ammoniak. Diese Substanz löst sich nämlich mit Leichtigkeit darin auf und trübt sich nach einigem Stehen oder beim Kochen sogleich durch Abscheidung von Bromoform. Die Flüssig-

keit liefert nach dem Eindampfen lange Nadeln eines neuen Körpers, der die Zusammensetzung und fast alle Eigenschaften des Biurets besitzt, aber doch davon verschieden ist.

Isobiuret, $N_3C_2O_2H_5$.

Das Isobiuret kristallisiert in langen Nadeln, welche den eigentümlichen Glanz des Harnstoffs besitzen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten auch bei kleinen Mengen in langen Nadeln aus. Die Substanz enthält zwei Atome Kristallwasser, wie das Biuret, die schon unter dem Exsiccator zum Teil weggehen.

1,3426 g verloren bei 110° 0,1475 aq.

Die Formel $N_3C_2O_2H_5 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden
2 aq.	14,9	11,0

Getrocknet gab sie folgende Zahlen:

I. 0,3531 g gaben 0,3032 CO_2 und 0,1615 H_2O.
II. 0,2850 „ „ mit Natronkalk geglüht, 1,8350 Platinsalmiak.

Die Formel $N_3C_2O_2H_5$ verlangt:

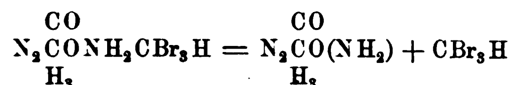
	Berechnet	I	II
C_2	23,3	23,4	—
H_5	4,85	5,08	—
N_3	40,77	—	40,3
O_2	—	—	—

Das Isobiuret unterscheidet sich von dem Biuret aus Harnstoff nur durch seine Kristallform [1]) und den Schmelzpunkt. Es schmilzt nämlich bei 185°, während Biuret bei 177° schmilzt, und zerfällt dann wie letzteres in Ammoniak und Cyanursäure. Sonst sind beide Körper nicht zu unterscheiden. Ihre Lösungen werden weder durch Bleiessig noch durch salpetersaures Silber gefällt. Auf vorsichtigen Zusatz von wenig Ammoniak gibt letzteres Reagens einen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure sehr leicht löslich ist. Die rote Färbung, welche Kupfervitriol und Kali mit Biuret hervorbringen, zeigt Isobiuret in derselben Weise. Man muß übrigens bei dieser Reaktion nur sehr wenig Kupfervitriollösung anwenden, weil die rote Farbe bei weiterem Zusatz durch alle Nuancen hindurch in ein reines Blau übergeht. Beim Erhitzen setzt die rote Lösung ein braunes Pulver ab.

Die Entstehung des Isobiurets aus Tribromacetylharnstoff und Ammoniak findet offenbar nach folgender Gleichung statt:

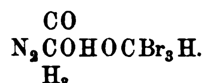
---

[1]) Hierbei will ich bemerken, daß nach der Wiedemannschen Vorschrift bereitetes Biuret nicht, wie angegeben, in Warzen, sondern in glänzenden, undeutlich ausgebildeten, zusammengewachsenen Kristallen erhalten wurde. Nur eine geringe aus der Mutterlauge erhaltene Menge zeigte die angegebene Form.



$$\overset{CO}{\underset{H_3}{N_2}}CONH_2CBr_3H = \overset{CO}{\underset{H_3}{N_2}}CO(NH_2) + CBr_3H$$

und entspricht durchaus der Einwirkung des Wassers auf die Harnstoffverbindung, die wir weiter oben betrachtet haben:



$$\overset{CO}{\underset{H_3}{N_2}}COHOCBr_3H.$$

Letztere Reaktion läuft übrigens bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak immer neben der Bildung von Isobiuret her, so daß in der Mutterlauge sich auch Harnstoff befindet. — Was die Konstitution des Isobiurets betrifft, so hat dasselbe nach der Entstehung die Formel eines Amidoformylharnstoffs. Es ist indessen schwierig, den Grund einer Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Biuret einzusehen [1]), da man sich nach den gebräuchlichen Ansichten nicht recht vorstellen kann, daß drei Ammoniak durch zwei Kohlenoxyd anders als auf eine einzige Weise zusammengehalten werden können, d. h. daß folgende Formeln identisch sind:



$$\overset{CO}{\underset{H_5}{N_3}}CO \qquad \overset{CO}{\underset{H_3}{N_2}}CO(NH_2).$$

Eine ähnliche Isomerie zeigt übrigens auch die Cyanilsäure, von der Liebig gezeigt hat, daß sie denselben Kristallwassergehalt und dieselben Eigenschaften besitzt wie die Cyanursäure, in die sie auch durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure übergeführt werden kann.

Triäthylamin wirkt auch zersetzend auf Tribromacetylharnstoff bei Gegenwart von Wasser, gibt aber kein äthyliertes Biuret, sondern nur Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform, indem es selbst unverändert bleibt.

Die Zersetzungen des Tribromacetylharnstoffs lassen, wie man sieht, keinen Zweifel über die Konstitution desselben. Indessen versuchte ich doch auch durch Synthese dieselbe zu bestätigen und habe zunächst den Bromacetylharnstoff dargestellt.



Bromacetylharnstoff, $\overset{CO}{\underset{H_3}{N_2}}C_2H_2BrO$.

Die Darstellung dieser Substanz gelingt auf dieselbe Weise wie die des Acetylharnstoffs. Man gießt 5 Tle. gebromtes Acetylbromür in einen Stehkolben, so daß der Boden nur eben davon bedeckt ist und fügt 3 Tle. Harnstoff hinzu. Nach wenigen Augenblicken fängt der

[1]) Vielleicht wird die von Poensgen (Lieb. Ann. 128, 339) entdeckte Dicyansäure diese Frage aufklären, indem das Biuret die Formel des dicyansauren Ammoniaks besitzt. Erleidet das dicyansaure Ammoniak vielleicht eine ähnliche Veränderung wie das cyansaure und gibt es dann Biuret oder Isobiuret?

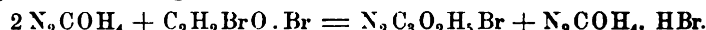
Harnstoff an zu schmelzen und es tritt eine starke Erwärmung ein, die man durch Eintauchen in kaltes Wasser mäßigen muß. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man dann den Kolben noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade und löst die erhaltene halbfeste Masse in siedendem verdünntem Weingeist. Beim Erkalten scheidet sich der Bromacetylharnstoff in schönen, nadelförmigen Kristallen aus, die zur Analyse noch zweimal umkristallisiert wurden.

I. 0,2868 g gaben 0,2117 CO_2 und 0,0792 H_2O.
II. 0,5515 „ „ mit Kalk geglüht, 0,5753 AgBr.

Die Formel $N_2C_3O_2H_5Br$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C_3	19,9	20,1	—
H_5	2,8	3,1	—
Br	44,2	—	44,4
N_2	—	—	—
O_2	—	—	—

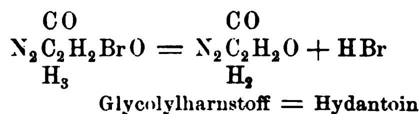
Der Bromacetylharnstoff kristallisiert in Nadeln, welche dem Tribromacetylharnstoff ähnlich sehen und wirkt wie dieser sehr reizend auf die Schleimhäute. In kaltem Wasser ist er schwer, in heißem leichter löslich, zersetzt sich aber dabei und kann nicht wohl daraus umkristallisiert werden. Von verdünnten Säuren wird er leichter gelöst wie von Wasser. Alkalien zersetzen ihn. Seine Bildung findet nach folgender Gleichung statt:



$$2\,N_2COH_4 + C_2H_2BrO.Br = N_2C_3O_2H_5Br + N_2COH_4,\ HBr.$$

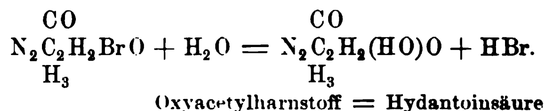
Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

Ammoniak führt die Acetylgruppe des Bromacetylharnstoffs in die Glycolylgruppe über, indem es entweder Bromwasserstoff entzieht oder Br durch HO ersetzt:



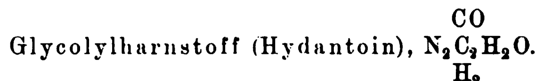
$$N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_2BrO\\H_3\end{matrix} = N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix} + HBr$$

Glycolylharnstoff = Hydantoin



$$N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_2BrO\\H_3\end{matrix} + H_2O = N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_2(HO)O\\H_3\end{matrix} + HBr.$$

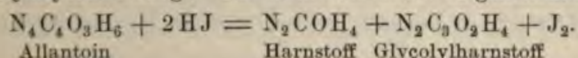
Oxyacetylharnstoff = Hydantoinsäure



Glycolylharnstoff (Hydantoin), $N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_2O.\\H_2\end{matrix}$

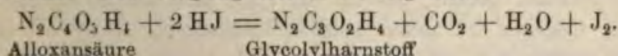
Man erhält den Glycolylharnstoff am besten durch mehrstündiges Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit überschüssigem Ammoniakalkohol in einem verschlossenen Gefäß im Wasserbade. Ist alles gelöst, dampft man die gelbliche Flüssigkeit ein und entfernt aus dem Rückstande

das gebildete Bromammonium durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, kocht die gelb gefärbten Kristalle von Glycolylharnstoff mit Wasser und Bleioxydhydrat, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft bis zur Bildung von Kristallen ein. Beim Erkalten erhält man vollständig farblose, zusammengewachsene, spießförmige Kristalle von Glycolylharnstoff. Diese Substanz ist identisch mit dem Hydantoin, welches ich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allantoin (Lieb. Ann. **117**, 178) und auf Alloxansäure (Lieb. Ann. **119**, 126) dargestellt habe. Zur Darstellung des Glycolylharnstoffs aus Allantoin erwärmt man dasselbe mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade, verdünnt nach beendigter Einwirkung mit Wasser, zersetzt das gebildete Jod mit Schwefelwasserstoff, entfernt die Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Blei und dampft im Wasserbade bis zur Sirupdicke ein. Nach einigem Stehen kristallisiert das Hydantoin in warzenförmig gruppierten Kristallen aus, die man von der sirupartigen, aus Harnstoff und einer unkristallisierbaren Säure (wahrscheinlich Allantursäure) bestehenden Mutterlauge abpreßt und nach der eben beschriebenen Methode durch Behandeln mit Bleioxydhydrat reinigt. Die Reaktion findet folgendermaßen statt:



$$\underset{\text{Allantoin}}{N_4C_4O_3H_6} + 2\,HJ = \underset{\text{Harnstoff}}{N_2COH_4} + \underset{\text{Glycolylharnstoff}}{N_2C_3O_2H_4} + J_2.$$

Zur Bereitung dieser Substanz aus Alloxansäure erwärmt man diese ebenfalls mit einem Überschuß konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade, bis die dabei eintretende Kohlensäureentwickelung aufhört. Die viel freies Jod enthaltende Flüssigkeit wird ebenso behandelt wie angegeben und liefert nach dem Eindampfen neben einer geringen Menge einer sirupartigen Säure viel gelb gefärbten Glycolylharnstoff, der durch Behandeln mit Bleioxydhydrat vollständig farblos erhalten werden kann. Der Vorgang hierbei ist folgender:



$$\underset{\text{Alloxansäure}}{N_2C_4O_5H_4} + 2\,HJ = \underset{\text{Glycolylharnstoff}}{N_2C_3O_2H_4} + CO_2 + H_2O + J_2.$$

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,3749 g, aus Allantoin, nicht mit Bleioxydhydrat gereinigt, gaben 0,4902 CO_2 und 0,1414 H_2O.

II. 0,3121 g derselben Substanz gaben 1,3930 Platinsalmiak.

III. 0,4306 g, aus Alloxansäure, nicht mit Bleioxydhydrat gereinigt, gaben 0,5760 CO_2 und 0,1619 H_2O.

IV. 0,3432 g derselben Substanz gaben 1,5172 Platinsalmiak.

V. 0,4584 g, aus Bromacetylharnstoff erhalten und ganz farblos, gaben 0,6104 CO_2 und 0,1735 H_2O.

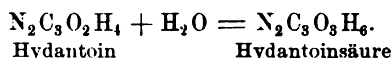
Die Formel $N_2C_3O_2H_4$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III	IV	V
C_3	36	35,6	—	36,5	—	36,3
H_4	4	4,2	—	4,2	—	4,2
N_2	28	—	27,9	—	28,0	—
O_2	—	—	—	—	—	—

Das Hydantoin kristallisiert in farblosen, undeutlich ausgebildeten Kristallen, die kein Wasser enthalten und in kaltem Wasser ziemlich, in heißem leicht löslich sind. Es schmeckt schwach süß, wirkt nicht auf Lackmuspapier und ist ein indifferenter Körper. Es schmilzt bei ungefähr 206° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 157° kristallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Entwickelung dicker, nach Blausäure riechender Dämpfe, bleibt dabei aber geschmolzen und kristallisiert immer wieder beim Erkalten, bis beinahe alles verflüchtigt ist. Mit Bleiessig gibt sie keinen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen schwachen, der auf Ammoniakzusatz zunimmt und in diesem sowie in Salpetersäure löslich ist. Dieser Niederschlag ist Hydantoinsilber, bildet nach dem Trocknen ein weißes Pulver und enthält 47,6 Proz. Ag. Die Formel $N_2C_3O_2H_3Ag + H_2O$ verlangt 48 Proz. Salzsäure scheidet das Hydantoin aus dieser Verbindung unverändert ab. Salzsäure sowie verdünnte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf das Hydantoin, konzentrierte zersetzt es dagegen unter Bildung von roten Dämpfen und einer sirupartigen Säure, welche nicht näher untersucht, aber vielleicht Allantursäure, $N_2C_3O_3H_4$, ist. Ammoniak ist ohne Einfluß darauf, wie auch aus der Darstellung hervorgeht; Barytwasser verwandelt es dagegen beim Kochen in Hydantoinsäure:

Hydantoinsäure, $N_2C_3O_3H_6$.

Beim Kochen mit Barytwasser nimmt das Hydantoin Wasser auf und gibt das Barytsalz dieser Säure:



$$N_2C_3O_2H_4 + H_2O = N_2C_3O_3H_6.$$

Hydantoin — Hydantoinsäure

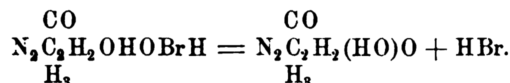
Dieses Salz ist in Wasser außerordentlich leicht löslich und wird aus der konzentrierten Lösung von Alkohol in weißen, zusammenballenden Flocken gefällt, die an der Luft sehr schnell zerfließen, im Exsiccator dagegen zu einer weißen, bröckeligen Masse eintrocknen. Aus einer verdünnten Lösung wird das Salz in Öltropfen gefällt, welche nach dem Trocknen eine durchsichtige, spröde, gummiartige Masse bilden. Wenn das Salz unter dem Exsiccator getrocknet ist, schmilzt es nicht mehr beim Erhitzen im Wasserbade und bei etwas höherer Temperatur. Bei 110° getrocknet erlitt es einen Wasserverlust von 7,2 Proz. und das so getrocknete Salz gab 36,1 Proz. Baryum. Die Formel $N_2C_3O_3H_5Ba + 2$ aq. verlangt 8,8 Proz. Es war also nicht alles Wasser entwichen. Berechnet man den gefundenen Baryumgehalt auf 8,8 Proz. aq., so erhält man:

	Berechnet	Gefunden
Ba	36,9	36,8

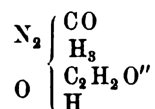
Jeder Zweifel über die Konstitution dieser Säure wird übrigens durch die Bildung derselben aus Bromacetylharnstoff gehoben.

Behandelt man diesen letzteren Körper nämlich mit wässerigem

Ammoniak in der Wärme, so entsteht nur wenig Glycolylharnstoff, dagegen viel von einer sirupartigen Säure, die durchaus alle Eigenschaften der Hydantoinsäure besitzt. Die Reaktion findet offenbar, wie schon oben angegeben, nach folgender Gleichung statt:



Man kann die entstandene Substanz als Oxyacetylharnstoff betrachten oder auch als abgeleitet von $2\,NH_3 + H_2O$ unter Eintritt von CO und Glycolyl:

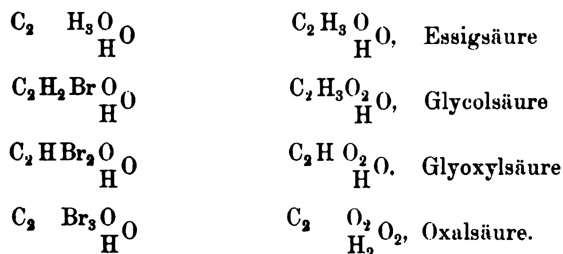


d. h. Harnstoff + Wasser, die durch Glycolyl zusammengehalten werden.

§ 3. Theoretisches.

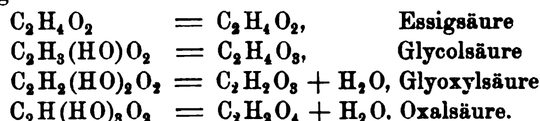
Von den beiden großen Gruppen der Harnsäurederivate ist die Parabangruppe einfacher als die Alloxangruppe, weil ihre Verbindungen 1 At. Kohlenstoff weniger enthalten. Wir wollen daher unsere Betrachtungen mit der Parabansäure beginnen.

Die Parabansäure ist nach den Untersuchungen von Liebig und Wöhler als ein substituierter Harnstoff, als Oxalylharnstoff anzusehen. Vom Hydantoin habe ich im vorigen gezeigt, daß es ebenso aus Acetylharnstoff entsteht wie die Glycolsäure aus Essigsäure, also nichts anderes ist als Glycolylharnstoff. Der Tribromacetylharnstoff ist endlich ein einfaches Substitutionsprodukt des Acetylharnstoffs. Wir haben es hier also mit substituierten Harnstoffen der Oxal-Essigsäurereihe zu tun und müssen deshalb zunächst einen Blick auf dieselbe werfen. Man kann die dahin gehörigen Säuren bekanntlich von den Substitutionsprodukten der Essigsäure ableiten und bekommt so zwei korrespondierende Reihen:



Die Säuren entstehen alle auf gleiche Weise aus den gebromten Essigsäuren, indem teils Br durch HO ersetzt wird, teils HBr austritt oder Br_2 durch O vertreten wird. Diese Unregelmäßigkeiten sind aber nur scheinbar und beruhen auf einem gleichzeitigen Wasseraustritt, so

daß man die Säuren doch als eine aufeinanderfolgende Reihe von HO-Substitutionsprodukten der Essigsäure betrachten kann, wie folgende Tabelle zeigt:



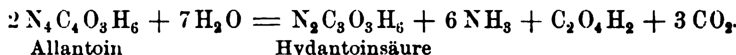
$$\begin{array}{lll} C_2H_4O_2 & = C_2H_4O_2, & \text{Essigsäure} \\ C_2H_3(HO)O_2 & = C_2H_4O_3, & \text{Glycolsäure} \\ C_2H_2(HO)_2O_2 & = C_2H_2O_3 + H_2O, & \text{Glyoxylsäure} \\ C_2H(HO)_3O_2 & = C_2H_2O_4 + H_2O. & \text{Oxalsäure.} \end{array}$$

Diese Substanzen sind alle ausführlich untersucht bis auf die Glyoxylsäure, von der man noch zu wenig Derivate kennt, um sich ein bestimmtes Bild von ihrer Natur zu machen. Da sie eine einbasische Säure ist, so kann man sie mit einem ein- oder einem dreiatomigen Radikal in folgender Weise formulieren:



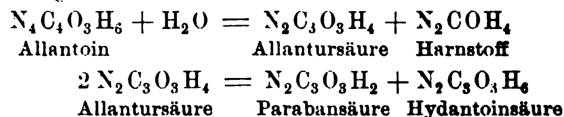
$$\begin{matrix} C_2O_2H' \\ H \end{matrix} O \qquad \begin{matrix} C_2OH''' \\ H \end{matrix} O_2.$$

Es existiert nun unter den Körpern der Parabangruppe eine Substanz von der Zusammensetzung des Glyoxylharnstoffs, die Allantursäure. Diese Harnstoffverbindung ist ebenso wie die Säure noch nicht hinreichend untersucht, um sich mit völliger Bestimmtheit über ihre Konstitution aussprechen zu können; indessen liegen doch Tatsachen genug vor, welche ihr einen Platz zwischen dem Oxalyl- und Glycolylharnstoff anweisen. So erhält man durch Reduktion mittels Jodwasserstoff aus dem Allantoin (der Harnstoffverbindung der Allantursäure) Glycolylharnstoff, und andererseits gibt das Allantoin beim Kochen mit Alkalien Oxalsäure und Hydantoinsäure. Kocht man nämlich Allantoin mit überschüssigem Barytwasser, bis kein Ammoniak mehr entweicht, so erhält man einen Niederschlag von oxalsaurem und kohlensaurem Baryt, und es bleibt ein unkristallisierbares, sehr leicht lösliches Barytsalz in der Mutterlauge, welches durch Alkohol aus der konzentrierten Lösung in Flocken, aus der verdünnten in Öltropfen gefällt wird. Dieses Salz ist nichts anderes als hydantoinsaurer Baryt, und es findet die Zersetzung des Allantoins nach folgender Gleichung statt:



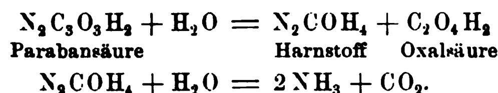
$$\underset{\text{Allantoin}}{2\,N_4C_4O_3H_6} + 7\,H_2O = \underset{\text{Hydantoinsäure}}{N_2C_3O_3H_6} + 6\,NH_3 + C_2O_4H_2 + 3\,CO_2.$$

Die Reaktion findet in zwei Absätzen statt, indem zuerst das Allantoin in Harnstoff und Allantursäure zerfällt, und dann 2 At. Allantursäure einerseits Oxalylharnstoff, andererseits Hydantoinsäure geben. Der Oxalylharnstoff zerfällt unter den vorhandenen Bedingungen sogleich in Oxalsäure und Harnstoff, die Hydantoinsäure dagegen wird beim Kochen mit Barytwasser nicht zersetzt. Es löst sich danach obige Gleichung in folgende auf:



$$\underset{\text{Allantoin}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2O = \underset{\text{Allantursäure}}{N_2C_3O_3H_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{N_2COH_4}$$

$$\underset{\text{Allantursäure}}{2\,N_2C_3O_3H_4} = \underset{\text{Parabansäure}}{N_2C_3O_3H_2} + \underset{\text{Hydantoinsäure}}{N_2C_3O_3H_6}$$

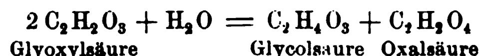


$$N_2C_3O_3H_2 + H_2O = N_2COH_4 + C_2O_4H_2$$

Parabansäure Harnstoff Oxalsäure

$$N_2COH_4 + H_2O = 2\,NH_3 + CO_2.$$

Man sieht, die Zersetzung der Allantursäure stimmt durchaus mit dem Verhalten der Glyoxylsäure überein, welche beim Kochen mit Kalk Glycolsäure und Oxalsäure liefert:

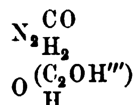


$$2\,C_2H_2O_3 + H_2O = C_2H_4O_3 + C_2H_2O_4$$

Glyoxylsäure Glycolsäure Oxalsäure

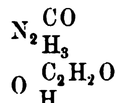
und die Entstehung der Hydantoinsäure entspricht durchaus der Bildung von Hydantoin beim Behandeln von Allantoin mit Jodwasserstoff, indem in unserem Falle die Neigung, Oxalsäure zu bilden, die Wirkung dieses Reduktionsmittels ersetzt.

Betrachtet man hiernach die Allantursäure als Glyoxylharnstoff, so bleibt noch übrig zu erörtern, welche Formel der Glyoxylsäure benutzt werden muß. Wählt man die Formel $\frac{(C_2O_2H)}{H}O$, so stellt sich die Allantursäure als ein einfach substituierter Harnstoff $N_2\begin{matrix}CO\\C_2O_2H'\\H_3\end{matrix}$ dar, bei Anwendung der Formel $\frac{(C_2OH''')}{H}O_2$ dagegen als eine kompliziertere, aus Harnstoff und Wasser bestehende Verbindung:



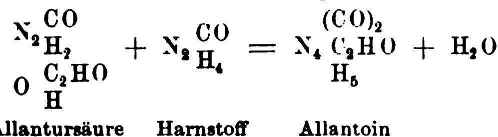
$$\begin{matrix}N_2\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\\O\begin{matrix}(C_2OH''')\\H\end{matrix}\end{matrix}$$

Ich möchte mich aus verschiedenen Gründen für die letztere Ansicht entscheiden. Zunächst zeigt die Allantursäure gar keine Ähnlichkeit mit den einfach substituierten Harnstoffen: der Parabansäure, dem Hydantoin und dem Acetylharnstoff, sie ist dagegen der Hydantoinsäure zum Verwechseln ähnlich. Die Hydantoinsäure hat nun aber gerade die Zusammensetzung Harnstoff + Wasser, zusammengehalten durch Glycolyl:



$$\begin{matrix}N_2\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}\\O\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\end{matrix}$$

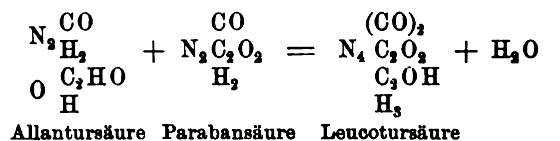
Ferner kennt man mehrere Verbindungen der Allantursäure: das Allantoin, die Leucotur- und Allitursäure, mit deren Bildung immer Wasseraustritt verbunden ist. Allantoin ist z. B. folgendermaßen zusammengesetzt:

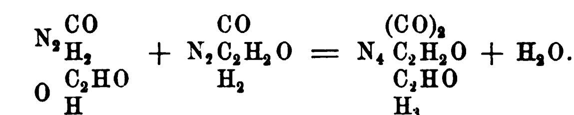


$$\begin{matrix}N_2\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\\O\begin{matrix}C_2HO\\H\end{matrix}\end{matrix} + N_2\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix} = N_4\begin{matrix}(CO)_2\\C_2HO\\H_5\end{matrix} + H_2O$$

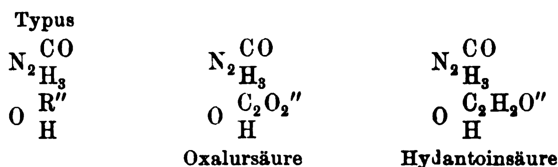
Allantursäure Harnstoff Allantoin

und ebenso Leucotursäure und Allitursäure:



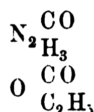


Wenn diese Formeln auch noch nicht mit Bestimmtheit als richtig nachgewiesen sind, so haben sie doch wegen ihrer Übereinstimmung mit entsprechenden Verhältnissen in der Alloxangruppe viel für sich und machen die Annahme eines Wasserrestes in der Allantursäure in hohem Grade plausibel. Es gehört dann die Allantursäure in dieselbe Klasse von Körpern wie die Oxalur- und Hydantoinsäure, die beide vom Typus Harnstoff + Wasser abgeleitet werden können:

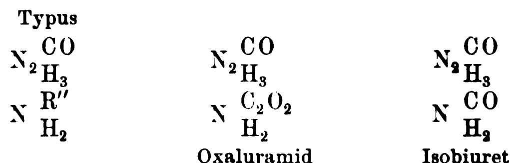


Da solche Verbindungen in der Harnsäuregruppe noch häufig vorkommen, schlage ich dafür den Namen Uraminsäuren vor; es würde danach die Oxalursäure Oxaluramin- und die Hydantoinsäure Glycolyluraminsäure zu nennen sein.

Als einfachste Uraminsäure ist vielleicht die Allophansäure zu betrachten, indem das allophansaure Äthyl die Zusammensetzung des carburaminsauren Äthyls besitzt:



Ebenso wie Wasser kann übrigens auch Ammoniak durch ein mehratomiges Radikal an den Harnstoff gebunden werden. Solche Körper sind das Oxaluramid und das Isobiuret:

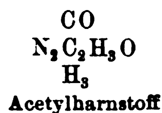


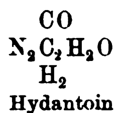
Ich werde dieselben Uramide nennen. In der folgenden Übersicht der Parabangruppe werde ich außerdem die substituierten Harnstoffe

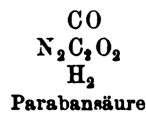
mit dem Namen Ureïde und die von 2 At. Harnstoff abgeleiteten Verbindungen Biureïde nennen.

Parabangruppe.

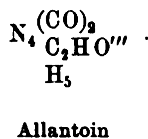
Ureïde.

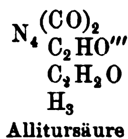

Acetylharnstoff

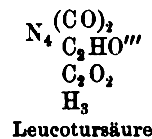

Hydantoin


Parabansäure

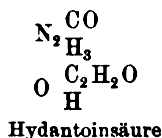
Biureïde.

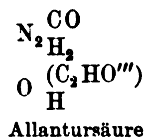

Allantoin

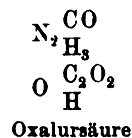

Allitursäure


Leucotursäure

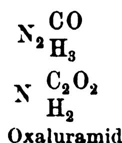
Uraminsäuren.

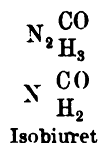

Hydantoinsäure


Allantursäure

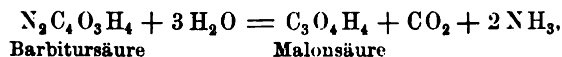

Oxalursäure

Uramide.


Oxaluramid


Isobiuret

Bei der Betrachtung der Alloxangruppe geht man am besten von der Barbitursäure aus, welche, wie wir oben gesehen haben, beim Kochen mit Kalilauge in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

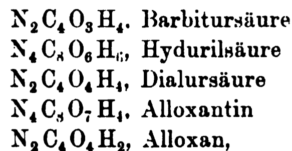


$$N_2C_4O_3H_4 + 3H_2O = C_3O_4H_4 + CO_2 + 2NH_3,$$

Barbitursäure Malonsäure

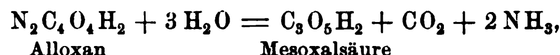
also Malonylharnstoff $N_2\begin{cases}CO\\C_3H_2O_2\\H_2\end{cases}$ ist.

Die Barbitursäure gibt bei der Oxydation folgende Reihe von Substanzen:



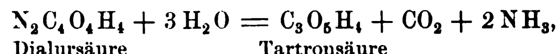
$N_2C_4O_3H_4$. Barbitursäure
$N_4C_8O_6H_6$, Hydurilsäure
$N_2C_4O_4H_4$, Dialursäure
$N_4C_8O_7H_4$. Alloxantin
$N_2C_4O_4H_2$, Alloxan,

die also auch Harnstoffverbindungen sein und sich von den Oxydationsprodukten der Malonsäure ableiten müssen. Von dem Alloxan ist dieses schon von Liebig und Wöhler nachgewiesen, welche fanden, daß sich dasselbe beim Kochen mit Baryt oder essigsaurem Blei in Kohlensäure, Ammoniak und Mesoxalsäure spaltet:



$$\underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + 3\,H_2O = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3O_5H_2} + CO_2 + 2\,NH_3,$$

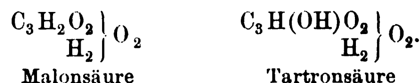
wonach dieser Körper auch schon von Gerhardt als Mesoxalharnstoff betrachtet worden ist: $N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right.$. Da diese Zersetzung lange nicht so glatt ist wie die entsprechende der Barbitursäure, und in der Regel tiefer gehende Spaltung unter Bildung von Oxalsäure stattfindet, so bezweifelten manche Chemiker die Richtigkeit derselben und betrachteten die Konstitution des Alloxans als eine offene Frage. Jetzt darf dieselbe als erledigt angesehen werden, da man vom Alloxan durch stufenweise Reduktion zum Malonylharnstoff und durch Oxydation von diesem zu jenem gelangen kann. — Die Dialursäure, welche in der Mitte dieser beiden Substanzen steht, verhält sich beim Kochen mit Alkalien ähnlich wie Alloxan und gibt viel Oxalsäure, indem eine tiefere Zersetzung stattfindet. Wäre dieselbe so einfach wie bei der Barbitursäure, so würde man offenbar Tartronsäure, Kohlensäure und Ammoniak erhalten:



$$\underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + 3\,H_2O = \underset{\text{Tartronsäure}}{C_3O_5H_4} + CO_2 + 2\,NH_3,$$

aber die Tartronsäure scheint unter diesen Umständen wenig beständig zu sein. Die Untersuchung dieser Reaktion ist übrigens noch nicht beendigt.

Wir haben es demnach offenbar mit den Harnstoffverbindungen der Malonsäure und ihrer Oxydationsprodukte zu tun und wollen deshalb zunächst diese ins Auge fassen. Die Malonsäure und die Tartronsäure sind von Dessaignes durch Oxydation aus der Äpfel- und der Weinsäure, d. h. der Oxy- und der Dioxybernsteinsäure erhalten, und stehen demnach jedenfalls in derselben Beziehung zueinander wie diese letzteren Säuren. Es muß demnach die Tartronsäure als Oxymalonsäure angesehen werden, wie dieses auch schon von Kolbe in seinem Lehrbuch geschehen ist:



$$\underset{\text{Malonsäure}}{\left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\text{Tartronsäure}}{\left.\begin{matrix}C_3H(OH)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}.$$

Die Mesoxalsäure leitet sich endlich von der Tartronsäure durch Oxydation unter Wasseraustritt ab und bildet das letzte Glied einer Reihe, welche der Glycol-Oxalsäurereihe entspricht und CO mehr enthält:

Glycolsäure,	$C_2H_4O_3$	$C_3H_4O_4$,	Malonsäure
Glyoxylsäure,	$C_2H_2O_3$	$C_3H_4O_5$,	Tartronsäure
Oxalsäure,	$C_2H_2O_4$	$C_3H_2O_5$,	Mesoxalsäure.

Diese drei Säuren sind zweibasisch, die Tartronsäure enthält aber noch einen Wasserrest, der alkoholisch zu sein scheint und in die Harnstoffverbindung derselben mit übergeht:

Säuren	Harnstoffverbindungen	
$\left.\begin{matrix}C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right.$	Malonharnstoff = Barbitursäure
$\left.\begin{matrix}C_3O_2(HO)H\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2(HO)H\\H_2\end{matrix}\right.$	Tartronharnstoff = Dialursäure
$\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right.$	Mesoxalharnstoff = Alloxan.

Die Tartronsäure und ihre Harnstoffverbindung können auch geschrieben werden:



$$\left.\begin{matrix}C_3O_2H'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \begin{matrix}N_2\\ \\O\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CO\\H_2\\C_3O_2H'''\\H\end{matrix}\right.$$

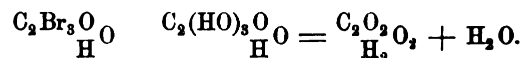
man darf dann aber nicht vergessen, daß das eine Atom Wasserstoff anderer Natur ist wie die beiden anderen.

Bei der mangelhaften Kenntnis dieser drei Säuren weiß man noch nicht, ob es möglich ist, von der einen zur anderen überzugehen, wie es in der Essig-Oxalsäurereihe der Fall ist. Bei den Harnstoffverbindungen dagegen waren wir imstande, diese Überführung vorzunehmen, und zwar durch Vermittelung von Brom, genau wie bei der Entstehung der Glycol- aus der Essigsäure. Wir haben nämlich eine Brom- und eine Bibrombarbitursäure kennen gelernt, von denen sich die Dialursäure und das Alloxan in folgender Weise ableiten:

$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3H_2O_2,\\H_2\end{matrix}\right.$	Barbitursäure
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3HBrO_2\\H_2\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3H(HO)O_2,\\H_2\end{matrix}\right.$	Dialursäure
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3Br_2O_2\\H_2\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_3,\\H_2\end{matrix}\right.$	Alloxan.

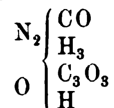
Man kann hiernach also die Brombarbitursäure auch als Bromür der Dialursäure und die Bibrombarbitursäure als Bibromid des Alloxans betrachten, wie dieses schon S. 232 der ersten Abhandlung geschehen ist. Es braucht dabei übrigens nicht die Zusammensetzung des Alloxans

um 1 At. Wasser vermehrt zu werden, da bei dem Eintritt von HO an Stelle von Br häufig zugleich ein Wasseraustritt stattfindet; so z. B. bei der Bildung von Oxalsäure aus Tribromessigsäure:

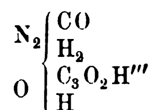


Aus dem Vorstehenden ergibt sich also, daß wir vom Mesoxalharnstoff durch Reduktion zum Malonharnstoff gelangt sind, und es ist wahrscheinlich, daß man durch weitere Reduktion zum Lactyl- und endlich zum Propionylharnstoff kommen würde; indessen verbietet sich die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung durch die Schwierigkeit, eine größere Menge von Barbitursäure darzustellen. Vielleicht gelingt es dagegen von der anderen Seite der Reihe, von dem Lactylharnstoff aus, durch Oxydation bis zum Malonharnstoff hinaufzusteigen und so der vorliegenden Versuchsreihe entgegenzukommen; eine Aufgabe, die weiter verfolgt werden soll.

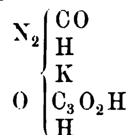
Von Uraminsäuren kennt man in dieser Gruppe eigentlich nur die Mesoxaluraminsäure oder Alloxansäure, welche durch Vereinigung von Alloxan und Wasser entsteht:



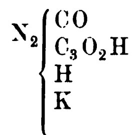
Die Alloxansäure ist zweibasisch und enthält also bei Anwendung dieser Formel 1 At. Metallwasserstoff im Harnstoff, eine Erscheinung, die wir bei dem Malonylharnstoff und dem Nitromalonylharnstoff (Dilitursäure) usw. schon mehrfach kennen gelernt haben und die bei der Formulierung der Uraminsäuren besonders berücksichtigt werden muß. Schreiben wir z. B. die Dialursäure als Tartronuraminsäure:



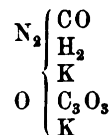
so ist der Wasserstoff zu unterst Alkoholwasserstoff aus der Tartronsäure, dagegen wird das eine der oberen Wasserstoffatome eben so leicht durch Metalle ersetzt werden, wie 1 At. Wasserstoff in dem Malonylharnstoff:



Dialursaures Kali



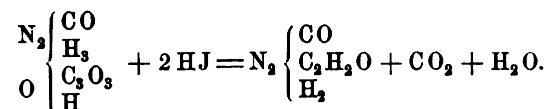
Barbitursaures Kali



Neutrales alloxansaures Kali

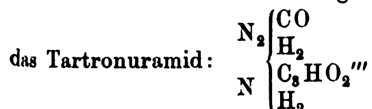
Die Mesoxalgruppe in der Alloxansäure verhält sich bei Einwirkung von Jodwasserstoff wie die Tartronsäure beim Erhitzen, sie zerfällt

in CO_2 und Glycolyl und gibt also Hydantoin, wie wir oben gesehen haben:



$$\left.\begin{matrix} N_2 \\ \\ O \end{matrix}\right\{\begin{matrix} CO \\ H_3 \\ C_3O_3 \\ H \end{matrix} + 2\,HJ = N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_2H_2O \\ H_2 \end{matrix}\right. + CO_2 + H_2O.$$

Das Uramil ist das einzige Uramid in dieser Gruppe und zwar

das Tartronuramid: 

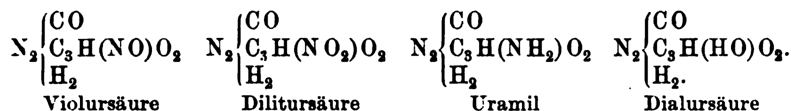
$$\begin{matrix} N_2 \\ \\ N \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ C_3HO_2''' \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

Um Verwechselungen zu vermeiden, will ich das zweiatomige Radikal in der Tartronsäure Oxymalonyl nennen, das dreiatomige Tartronyl:



$(C_3H(HO)O_2'')$ Oxymalonyl (C_3HO_2'''). Tartronyl

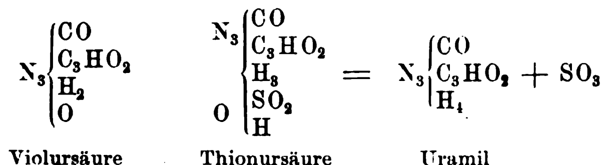
Das Uramil entsteht durch Reduktion aus den Nitroderivaten der Barbitursäure, der Violur- und der Dilitursäure, so daß es auch als Amidobarbitursäure betrachtet werden kann:



$$N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3H(NO)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \quad N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3H(NO_2)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \quad N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3H(NH_2)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \quad N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3H(HO)O_2. \\ H_2. \end{matrix}\right.$$

Violursäure — Dilitursäure — Uramil — Dialursäure

Und es ist diese Bildungsweise des Uramils zugleich der beste Beweis für die Richtigkeit unserer Formel und die Existenz der Gruppe Tartronyl C_3HO_2''' darin, da die Reaktion auf keine andere Weise interpretiert werden kann. Man sieht hieraus übrigens, wie man auch schon früher vermutet hatte, daß das Uramil nicht das Amid der Dialursäure ist, indem nicht das saure HO der Dialursäure durch die Amidogruppe ersetzt ist, sondern das HO im Malonyl, so daß das Uramil zur Dialursäure in derselben Beziehung steht, wie das Glycocoll zur Glycolsäure. — Bei der Behandlung des Nitrosomalonylharnstoffes (Violursäure) mit schwefligsaurem Ammoniak entsteht thionursaures Ammoniak. Es kann dabei die Violursäure als ein sauerstoffhaltiges Uramid angesehen werden:



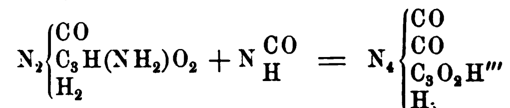
$$N_3\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3HO_2 \\ H_2 \\ O \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} N_3 \\ \\ \\ O \end{matrix}\right\{\begin{matrix} CO \\ C_3HO_2 \\ H_3 \\ SO_2 \\ H \end{matrix} = N_3\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3HO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right. + SO_3$$

Violursäure — Thionursäure — Uramil

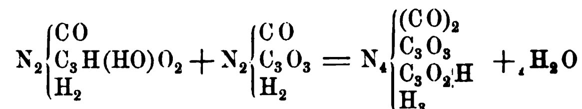
und die Thionursäure als eine Art von Sulfaminsäure, von $3\,NH_3 + H_2O$ abgeleitet. Beim Erwärmen zerlegt sich diese Sulfaminsäure wie die Carbaminsäure, es entsteht Uramil und Schwefelsäure.

Von Biureïden kennt man drei: die Pseudoharnsäure, das Alloxantin

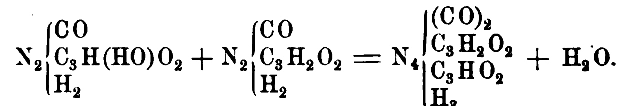
und die Hydurilsäure, welche sich merkwürdigerweise alle von der Dialursäure ableiten, wie die Biureïde der Parabangruppe von der Allantursäure. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die den Harnsäureabkömmlingen eigentümliche Neigung, alloxantinartige Derivate zu geben, auf der Natur dieser intermediären Säuren beruht. Das einfachste Biureïd ist die Pseudoharnsäure, welche durch direkte Addition von Uramil und Cyansäure entsteht und dem Allantoin entspricht:



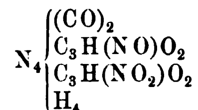
Die Cyansäure lagert sich hierbei offenbar an die Amidogruppe in dem Uramil an, so daß man recht deutlich sehen kann, wie der Zusammenhang der beiden Harnstoffe durch das dreiatomige Tartronyl vermittelt wird. Das Alloxantin entsteht durch Vereinigung von Dialursäure mit Alloxan:



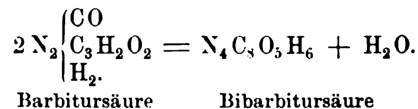
und die Hydurilsäure aus Dialursäure und Barbitursäure:



Alle diese Biureïde haben die Eigenschaft, sich leicht unter Wasseraufnahme wieder in die ursprünglichen Elemente oder in Derivate derselben zu spalten. Das Violantin gehört vielleicht auch hierher, es bildet sich aber ohne Wasseraustritt aus Violursäure und Dilitursäure:

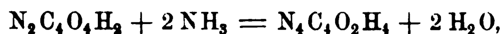


Während man bei den besprochenen Biureïden, gestützt auf den Vorgang bei der Bildung der Pseudoharnsäure, mit Sicherheit behaupten kann, daß das austretende Wasser von dem Wasserreste der Oxymalonsäure in der Dialursäure herrührt, so ist dies bei der Bibarbitursäure, welche ebenfalls aus 2 At. Harnstoff unter Wasserverlust entsteht, noch ungewiß:



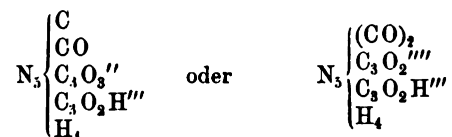
Und es kann die Frage, ob der Sauerstoff des austretenden Wassers von einem Atom CO oder einem Atom $C_3H_2O_2$ herrührt, nach dem vor-

liegenden Material nicht beantwortet werden. Eine ähnliche Schwierigkeit findet sich beim Murexid, welches aus Alloxantin unter Wasseraustritt und Addition von Ammoniak entsteht, indem das Alloxantin drei verschiedene sauerstoffhaltige Radikale einschließt. Nach der Bildung der Mycomelinsäure aus Alloxan und Ammoniak:



$$N_2C_4O_4H_2 + 2\,NH_3 = N_4C_4O_2H_4 + 2\,H_2O,$$

wo das Mesoxalyl jedenfalls und das Carbonyl vielleicht Sauerstoff hergibt, kann man folgende zwei Formeln für die Purpursäure aufstellen, je nachdem man voraussetzt, daß das CO oder das C_3O_3 den Sauerstoff zum Wasser hergibt:



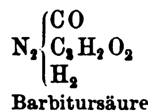
$$N_5\begin{cases} C \\ CO \\ C_3O_3'' \\ C_3O_2H''' \\ H_4 \end{cases} \quad \text{oder} \quad N_5\begin{cases} (CO)_2 \\ C_3O_2'''' \\ C_3O_2H''' \\ H_4 \end{cases}$$

Es bleiben schließlich also von sämtlichen Derivaten der Harnsäure nur noch die Bibarbitur-, die Mycomelin- und die Purpursäure im unklaren und außerdem noch die Uroxansäure. Die letztere will ich hier noch nicht besprechen, da ihre Natur nur durch das Studium der Konstitution der Harnsäure selbst aufgeklärt werden kann und ich mit diesem Gegenstande noch beschäftigt bin.

Im folgenden will ich noch eine Übersicht der einfachsten Verbindungen der Alloxangruppe geben:

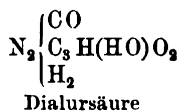
Alloxangruppe.

Ureïde.



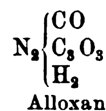
$$N_2\begin{cases} CO \\ C_3H_2O_2 \\ H_2 \end{cases}$$

Barbitursäure



$$N_2\begin{cases} CO \\ C_3H(HO)O_2 \\ H_2 \end{cases}$$

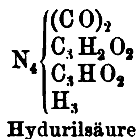
Dialursäure



$$N_2\begin{cases} CO \\ C_3O_3 \\ H_2 \end{cases}$$

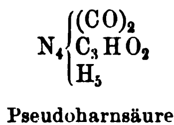
Alloxan

Biureïde.



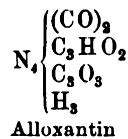
$$N_4\begin{cases} (CO)_2 \\ C_3H_2O_2 \\ C_3HO_2 \\ H_3 \end{cases}$$

Hydurilsäure



$$N_4\begin{cases} (CO)_2 \\ C_3HO_2 \\ H_5 \end{cases}$$

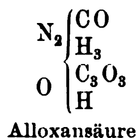
Pseudoharnsäure



$$N_4\begin{cases} (CO)_2 \\ C_3HO_2 \\ C_3O_3 \\ H_3 \end{cases}$$

Alloxantin

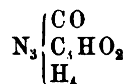
Uraminsäuren.



$$\begin{matrix} N_2 \begin{cases} CO \\ H_3 \end{cases} \\ O \begin{cases} C_3O_3 \\ H \end{cases} \end{matrix}$$

Alloxansäure

Uramide.



Uramil

Endlich sage ich Herrn Deichsel, welcher mich auch bei dieser zweiten Arbeit unterstützt hat und ohne dessen Geschick und ausdauernden Eifer es mir nicht möglich gewesen sein würde, diese mühevolle und zeitraubende Untersuchung so schnell zu Ende zu führen, meinen aufrichtigsten Dank.

---

18. Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

Dritte Abhandlung.

(Berlin; Lieb. Ann. **131**, 291 [1864].)

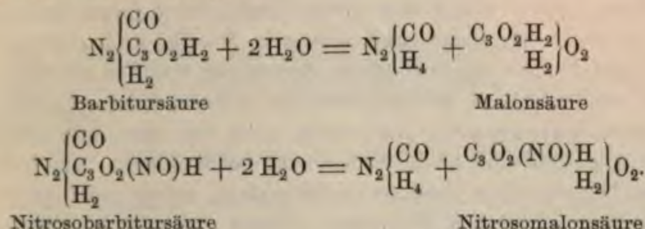
Nachdem in den beiden ersten Mitteilungen [1]) über die Abkömmlinge der Harnsäure gezeigt worden ist, daß dieselben Verbindungen von Harnstoff mit Säuren von 2 oder 3 At. Kohlenstoff sind, so ist zur vollständigen Erledigung dieses Kapitels nur noch die Betrachtung der letzteren erforderlich. In der Parabangruppe begegnet man dabei keinen Schwierigkeiten, da die betreffenden Säuren, die Oxal-, Glyoxal-, Glycol- und Essigsäure, vollständig untersucht sind; in der Alloxangruppe dagegen hat man es mit lauter wenig oder gar nicht bekannten zu tun. Die vorliegende Mitteilung hat den Zweck, diese Lücke auszufüllen und alle Zweifel, die wegen der eigentümlichen Zusammensetzung noch über die Konstitution dieser Substanzen gehegt werden konnten, zu heben. Zu gleicher Zeit wird man einige Tatsachen kennen lernen, die für die Geschichte der Malonsäure nicht ohne Interesse sind.

Nitrosomalonsäure, $C_3O_4(NO)H_3$.

Die Violursäure bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Barbitursäure durch Eintritt von NO an Stelle von H, sie ist also eine Nitrosobarbitursäure. Da nun die Barbitursäure Malonylharnstoff ist, so muß die Violursäure Nitrosomalonylharnstoff sein. Diese Ansicht findet ihre Bestätigung durch die Zersetzung der Violursäure mittels Kalilauge. Trägt man nämlich das violette violursaure Kali in diese ein, so löst es sich unverändert mit roter Farbe; erwärmt man aber einige Zeit, so verschwindet die rote Färbung, und es findet sich dann neben Harnstoff eine neue Säure in Lösung, die ich (Lieb. Ann. **127**, 211) vorläufig Hydroviolursäure genannt habe, die aber

[1]) Lieb. Ann. **127**, 1 u. 199 und **130**, 129.

nichts anderes ist als Nitrosomalonsäure. Die Zersetzung entspricht durchaus dem Zerfallen der Barbitursäure beim Kochen mit Kalilauge in Harnstoff und Malonsäure:



$$N_2\begin{cases}CO\\C_3O_2H_2\\H_2\end{cases} + 2\,H_2O = N_2\begin{cases}CO\\H_4\end{cases} + \left.\begin{matrix}C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Barbitursäure Malonsäure

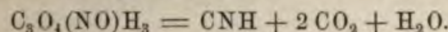
$$N_2\begin{cases}CO\\C_3O_2(NO)H\\H_2\end{cases} + 2\,H_2O = N_2\begin{cases}CO\\H_4\end{cases} + \left.\begin{matrix}C_3O_2(NO)H\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Nitrosobarbitursäure Nitrosomalonsäure

Zur Darstellung der Säure kann man folgendermaßen verfahren:

Das aus 50 g Hydurilsäure mittels salpetrigsaurem Kali erhaltene violursaure Kali wird nach dem Auswaschen mit etwa 200 ccm Kalilauge von ungefähr 1,2 spez. Gewicht drei bis vier Stunden im Wasserbade erwärmt. Die mehr oder weniger bräunliche Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert und zur Entfernung des Farbstoffs zuerst mit wenig Alkohol versetzt, nach einiger Zeit von den abgeschiedenen braunen Flocken abfiltriert und endlich mit wenigstens dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Das nitrosomalonsaure Kali scheidet sich dann in Öltropfen ab, die bald zu farblosen oder schwach bräunlich gefärbten Blättchen erstarren. Die Ausbeute beträgte 25 g Kalisalz. Zur Darstellung der Säure fällt man die kalte wässerige Lösung des letzteren mit salpetersaurem Silber und zersetzt das Silbersalz mit Salzsäure.

Die reine Säure kristallisiert beim Verdampfen der so erhaltenen Lösung im Vakuum in glänzenden, prismatischen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung fängt schon bei schwachem Erwärmen an, sich zu zersetzen und zerfällt beim Kochen vollständig in Blausäure, Kohlensäure und Wasser:



$$C_3O_4(NO)H_3 = CNH + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Die trockene Säure schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech zuerst und explodiert dann mit scharfem Knall.

Die Kristalle enthalten Kristallwasser, welches sie schon nach kurzem Liegen im Exsiccator verlieren. Die verwitterten Kristalle gaben folgende Zahlen:

I. 0,3258 g gaben 0,3158 CO_2 und 0,0743 H_2O.
II. 0,2885 „ „ 0,2799 CO_2 „ 0,0630 H_2O.

Die Formel $C_3O_4(NO)H_3$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C_3	27,07	26,44	26,46
H_3	2,25	2,5	2,4
N	—	—	—
O_5	—	—	—

Die Substanz hinterließ beim Verbrennen einen geringen Rückstand, woraus sich der zu niedrige Kohlenstoffgehalt erklärt.

Die Salze, welche die Nitrosomalonsäure mit den Alkalien bildet, sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol aus der Lösung gefällt; die Salze der Erden und schweren Metalle sind schwer oder unlöslich und können durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Die Säure ist zweibasisch, es wurden aber nur neutrale Salze erhalten.

Nitrosomalonsaures Kali wird nach der oben beschriebenen Methode dargestellt und ist in Wasser sehr leicht löslich. Alkohol fällt es daraus bei schnellem Zusetzen in Öltropfen, welche bald erstarren, bei langsamem in großen Blättchen. Durch zweimaliges Fällen mit Alkohol gereinigtes Salz gab folgende Zahlen:

I. 0,1868 g gaben 0,1120 CO_2 und 0,0158 H_2O.
II. 0,4401 „ „ 0,3488 SO_4K_2.
III. 0,9260 „ „ 0,7340 SO_4K_2.

Die Formel $C_3O_4(NO)K_2H$ + aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III
C_3	16,46	16,24	—	—
H_2	0,9	0,94	—	—
K_2	35,9	—	35,5	35,5

Beim Erhitzen verpufft das Salz schwach unter Bildung von Cyankalium.

Nitrosomalonsaures Blei fällt beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Blei als ein aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag. Das Salz ist in heißem Wasser wenig, in kaltem fast unlöslich und verliert beim Erhitzen auf 110° sein Kristallwasser nicht.

I. 0,3362 g gaben 0,1274 CO_2 und 0,0294 H_2O.
II. 0,3511 „ „ 0,3011 SO_4Pb_2.

Die Formel $C_3O_4(NO)Pb_2H$ + 2 aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
C_3	10,1	10,3	—
H_3	0,85	0,98	—
Pb_2	58,15	—	58,3

Nitrosomalonsaures Silber fällt beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als ein weißer amorpher Niederschlag, der bald kristallinisch wird. Es schwärzt sich nicht am Lichte, löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak und verliert sein Kristallwasser nicht bei 110°.

I. 0,3323 g gaben 0,1216 CO_2 und 0,0252 H_2O.
II.! 0,6080 „ „ 21,5 ccm N bei 3° C und 767,7 mm entsprechend 0,0268 N.
III. 0,3352 „ „ mit HCl behandelt, 0,2661 AgCl.

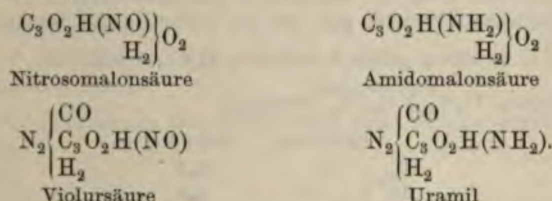
Die Formel $C_3O_4(NO)Ag_2H$ + aq. verlangt:

	Berechnet	I	II	III
C_3	10,1	10,0	—	—
H_2	0,56	0,84	—	—
N	3,93	—	4,4	—
Ag_2	60,67	—	—	59,76

Die löslichen Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rote Färbung und mit Kupfersalzen einen dunkel olivengrünen Niederschlag.

Amidomalonsäure, $C_3O_4(NH_2)H_3$.

Natriumamalgam verwandelt die Nitroso- in die Amidomalonsäure, genau dieselbe Reaktion, welche bei der Reduktion der Violursäure zu Uramil stattfindet:



$$\left.\begin{matrix} C_3O_2H(NO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_3O_2H(NH_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Nitrosomalonsäure — Amidomalonsäure

$$N_2 \left\{\begin{matrix} CO \\ C_3O_2H(NO) \\ H_2 \end{matrix}\right. \qquad N_2 \left\{\begin{matrix} CO \\ C_3O_2H(NH_2). \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

Violursäure — Uramil

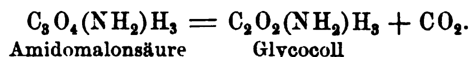
Zur Darstellung dieser Säure löst man nitrosomalonsaures Kali in dem zehnfachen Gewicht Wasser auf und setzt unter guter Abkühlung allmählich kleine Stückchen Natriumamalgam hinzu. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, kann man größere Stücke Amalgam eintragen, und muß endlich zur Vollendung der Reaktion die Flüssigkeit mit einem kleinen Überschuß an Amalgam zum Kochen erhitzen oder 12 Stunden stehen lassen. Die Reaktion ist beendet, wenn essigsaures Blei in der mit Essigsäure schwach angesäuerten und etwas verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach einigen Augenblicken einen kristallinischen Niederschlag hervorbringt und wenn essigsaures Kupfer nicht mehr einen grünen Niederschlag gibt. Die Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, mit einem Überschuß von Bleizucker versetzt und der kristallinische Niederschlag von amidomalonsaurem Blei mit Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene Lösung von Amidomalonsäure darf nicht erwärmt werden und liefert beim Verdunsten im Vakuum ziemlich große, undeutlich ausgebildete, glänzende Prismen, beim Versetzen mit einem Überschuß von Alkohol glänzende feine Nadeln der reinen Säure. Die Substanz enthält Kristallwasser, welches sie im Exsiccator allmählich vollständig verliert. Zur Analyse diente eine Probe, die mit Alkohol gefällt war und acht Tage unter dem Exsiccator gelegen hatte.

I. 0,2722 g gaben 0,3010 CO_2 und 0,1122 H_2O.
II. 0,2955 „ „ mit Natronkalk geglüht, 0,5430 Platinsalmiak.

Die Formel $C_3O_4(NH_2)H_3$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C_3	30,25	30,16	—
H_5	4,2	4,58	—
N	11,76	—	11,51

Die Amidomalonsäure schmilzt beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure und hinterläßt einen festen farblosen Rückstand, der aus Glycocoll besteht. Sie schmeckt angenehm sauer wie Citronensäure und löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure, indem die Amidomalonsäure glatt in dieselbe und in Glycocoll zerfällt:



$$C_3O_4(NH_2)H_3 = C_2O_2(NH_2)H_3 + CO_2.$$

Amidomalonsäure Glycocoll

So erhaltenes Glycocoll gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,3026 g gaben 0,3578 CO_2 und 0,1879 H_2O.

Die Formel $C_2O_2(NH_2)H_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C_2	32	32,2
H_5	6,6	6,9

Diese Reaktion bietet ein doppeltes Interesse dar, indem man einerseits aus Harnsäure Glycocoll, andererseits aus einem Derivat der Malonsäure einen Abkömmling der Essigsäure, die Amidoessigsäure, darstellen kann.

Die Alkalisalze der Amidomalonsäure sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol daraus in Kristallen gefällt. Das Ammoniaksalz bildet glänzende prismatische Kristalle. Die anderen Metallsalze sind schwer lösliche, kristallinische Niederschläge. Das Kalk- und Barytsalz ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und kann daraus kristallisiert werden, das Kupfersalz ist ein weißgrüner Niederschlag. Versetzt man eine Lösung von amidomalonsaurem Kali mit essigsaurem Kupfer, so erhält man ein blaues Kristallpulver, welches ein Doppelsalz zu sein scheint. In alkalischer Lösung reduziert die Säure das Kupferoxyd beim Erwärmen zu Kupferoxydul. Das Silber- und das Bleisalz sind farblose kristallinische Niederschläge. Die Säure scheint einbasisch zu sein, wenigstens gibt Bleizucker nur ein Salz mit 1 At. Metall, das

Amidomalonsaure Blei. — Nach der oben beschriebenen Methode dargestellt, scheidet es sich aus einer konzentrierten Flüssigkeit als körnig-kristallinischer Niederschlag, aus einer verdünnten in feinen glänzenden Nadeln ab. Das Salz ist wasserfrei und gab folgende Zahlen:

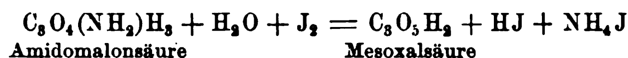
I. 0,5178 g gaben 0,2999 CO_2 und 0,1012 H_2O.
II. 0,3840 „ „ 0,2626 SO_4Pb_2.

Die Formel $C_3O_4(NH_2)H_2Pb$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C_3	16,3	15,8	—
H_4	1,8	2,2	—
Pb	46,7	—	46,7

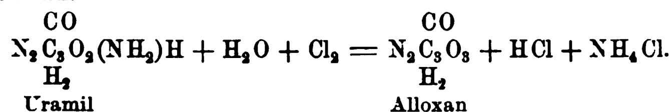
Mesoxalsäure, $C_3O_5H_2$.

Die Amidomalonsäure wird von den Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen und vollständig zerstört; nur mit Jod gelingt es, die Reaktion nach dem ersten Schritte festzuhalten. Fügt man nämlich zu einer kalten wässerigen Lösung von Amidomalonsäure, zu der man etwas Jodkalium gesetzt hat, Jod hinzu, so findet vollständige Entfärbung statt, so lange noch unzersetzte Säure vorhanden ist. Da hierbei nicht die geringste Gasentwickelung stattfindet, so geht die Zersetzung folgendermaßen vor sich:



$$\underset{\text{Amidomalonsäure}}{C_3O_4(NH_2)H_3} + H_2O + J_2 = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3O_5H_2} + HJ + NH_4J$$

und entspricht durchaus der Entstehung von Alloxan durch Oxydation des Uramils:



$$\underset{\text{Uramil}}{\overset{CO}{N_2}}\!\!\!\!\!\!\!\underset{H_2}{}C_3O_2(NH_2)H + H_2O + Cl_2 = \underset{\text{Alloxan}}{\overset{CO}{N_2}}\!\!\!\!\!\!\!\underset{H_2}{}C_3O_3 + HCl + NH_4Cl.$$

Wird das Jod nicht mehr entfärbt, so erhält man auf Zusatz von essigsaurem Baryt mesoxalsauren Baryt als amorphen Niederschlag, der nach einiger Zeit kristallinisch wird. Das Salz enthält Kristallwasser, welches es erst über 110° verliert.

I. 0,5060 g gaben 0,2377 CO_2 und 0,0558 H_2O.
II. 0,3574 „ „ 0,2950 SO_4Ba_2.

Die Formel $C_3O_5Ba_2 + 3$ aq. verlangt:

	Berechnet	I	II
C_3	12,8	12,8	—
H_3	1,1	1,2	—
Ba_2	48,9	—	48,6

Bei 150 bis 160° verliert das Salz alles Kristallwasser und gab folgende Zahlen:

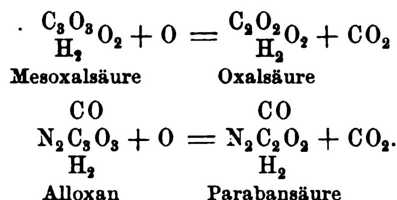
I. 0,6113 g gaben 0,3121 CO_2 und 0,0162 H_2O.
II. 0,3644 „ „ 0,3411 SO_4Ba_2.

Die erhaltenen 0,0162 g Wasser entsprechen 0,29 Proz. Wasserstoff, das Salz ist also wasserfrei. Die Formel $C_3O_5Ba_2$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C_3	14,2	13,9	—
Ba_2	54,2	—	55,1

Bei der hohen Temperatur, die zur Verjagung des Kristallwassers nötig war, schien sich die Substanz etwas zersetzt zu haben, wodurch sich auch der zu hohe Barytgehalt erklärt.

Es gelang übrigens nicht, aus diesem Barytsalze die Säure rein zu erhalten, da beim Zersetzen desselben mit Schwefelsäure viel Oxalsäure gebildet wurde. Oxydierende Mittel verwandeln sie ebenfalls in CO_2 und Oxalsäure, gerade so, wie der Mesoxalharnstoff (Alloxan) durch dieselben in Kohlensäure und Oxalharnstoff (Parabansäure) zerlegt wird:



$$\overset{C_3O_3}{H_2}O_2 + O = \overset{C_2O_2}{H_2}O_2 + CO_2$$

Mesoxalsäure Oxalsäure

$$\underset{H_2}{\overset{CO}{N_2C_3O_3}} + O = \underset{H_2}{\overset{CO}{N_2C_2O_2}} + CO_2.$$

Alloxan Parabansäure

Das Kalksalz der Säure ist leichter löslich wie das Barytsalz und kristallisiert in Warzen; das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Ammoniak beim Erwärmen sehr leicht reduziert wird.

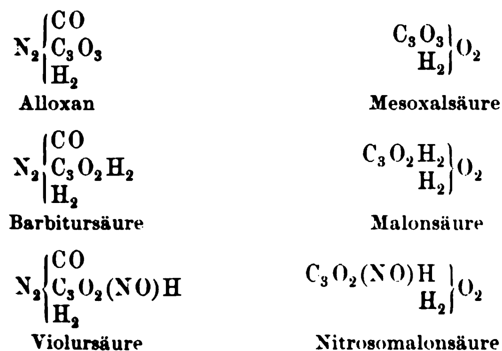
Die Bildung der Mesoxalsäure auf diesem Wege ist besonders deshalb interessant, weil Wöhler und Liebig diese Säure direkt aus dem Alloxan durch Zersetzen mit Baryt oder Bleioxyd erhalten hatten und weil Gerhardt aus dieser Reaktion die richtige Formel des Alloxans hergeleitet hat. Daß man trotzdem über die Natur der Alloxangruppe im unklaren war, lag einerseits an der mangelhaften Kenntnis der Mesoxalsäure und ihrer Derivate, andererseits an der unvollständigen Untersuchung der Fundamentalreaktion. Wöhler und Liebig hatten nämlich bei der Zersetzung des Alloxans mit Bleizucker ein noch stickstoffhaltiges, und bei Anwendung von Barytwasser ein Produkt erhalten, von dem nur eine Barytbestimmung gemacht wurde. Sie wurden daher bei der Aufstellung der Formel wohl mehr durch die Natur der Reaktion als die Resultate der Analyse geleitet, um so mehr, als es nach Versuchen, die ich selber angestellt, sehr schwer ist, das nach ihrer Methode erhaltene Barytsalz in reinem Zustande darzustellen. In den vorliegenden Untersuchungen ist nun diese Schwierigkeit so vermieden, daß man die Mesoxalgruppe in der Harnstoffverbindung bis zur Malongruppe reduziert, dann vom Harnstoff abgespalten und endlich die erhaltene Malon- oder vielmehr Nitrosomalonsäure zu Mesoxalsäure oxydiert hat. Dabei zeigt sich aber der eigentümliche Umstand, daß die so gewonnene Mesoxalsäure mit der nach Liebig und Wöhlers Methode dargestellten nicht identisch ist. Während nämlich das aus Amidomalonsäure dargestellte Barytsalz in schweren, zu Warzen vereinigten Kristallen erhalten wird, bildet das aus Alloxan gewonnene Salz Blättchen; ersteres hält viel stärkeres Erhitzen aus wie dieses, gibt aber beim Zersetzen mit Schwefelsäure eine viel unbeständigere Säure. Ferner verliert jenes sein Kristallwasser erst ziemlich hoch über 110°, während dieses nach Svanberg und Kolmodin (Berzelius, Jahresber. 27, 165) schon bei 100° wasserfrei wird. Ob dieses verschiedene Verhalten auf einer Verunreinigung des aus Alloxan bereiteten

Salzes beruht, oder ob die beiden Säuren nur isomer sind, will ich noch nicht entscheiden, da hierzu ein genaueres vergleichendes Studium derselben erforderlich ist.

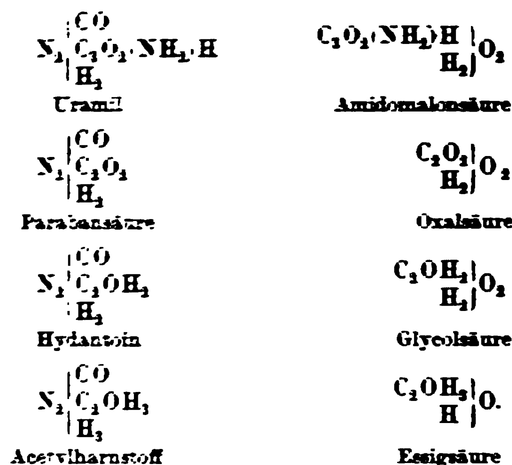
Die direkte Spaltung in Harnstoff und eine Säure, welche man beim Alloxan, der Barbitur- und Violursäure ausführen kann, ist übrigens nicht bei allen Körpern dieser Gruppe möglich. Dialursäure und Uramil geben z. B., mit Kali gekocht, nicht Oxy- oder Amidomalonsäure, indem die Zersetzung in anderer Richtung vor sich geht. Wie in diesem Falle wahrscheinlich die geringe Beständigkeit der Malonsäurederivate, so verhindert in anderen Fällen die große Beständigkeit der Harnstoffverbindungen das glatte Zerfallen derselben. So wird die Hydurilsäure durch kochende Kalilauge nicht verändert und erst durch schmelzendes Kalihydrat, dann aber unter völliger Zerstörung, zersetzt. Für die Frage nach der Natur der Alloxangruppe ist dieser Umstand ohne Bedeutung, da man einerseits aus jedem Gliede derselben ein anderes darstellen kann, welches sich leicht spalten läßt, z. B. aus Dialursäure entweder Alloxan oder Barbitursäure, und andererseits die vom Harnstoff abgespaltenen Säuren in derselben Weise verändern kann, wie die ursprünglichen Harnstoffverbindungen.

Es wird hierdurch also mit völliger Strenge bewiesen, daß die Alloxangruppe aus substituierten Harnstoffen besteht, und daß der Reihe derselben eine Reihe von Säuren entspricht, welche zwischen der Malon- und Mesoxalsäure liegen. Da dasselbe schon früher von der Parabangruppe nachgewiesen ist, so kann man das Ergebnis meiner Untersuchungen über die Harnsäuregruppe folgendermaßen zusammenfassen: Die Abkömmlinge der Harnsäure bestehen zum Teil aus substituierten Harnstoffen, welche die Stammreihe bilden (Alloxanreihe: Alloxan, Dialursäure, Barbitursäure; Parabanreihe: Parabansäure, Allantursäure, Hydantoin, Acetylharnstoff), zum Teil aus mehr oder weniger komplizierten Derivaten derselben.

Endlich möge hier noch eine Übersicht derjenigen Substanzen Platz finden, deren Zusammenhang mit der entsprechenden Säure experimentell nachgewiesen ist:



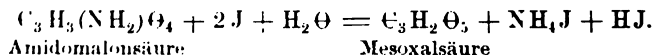
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right.$ Alloxan	$\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Mesoxalsäure
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ Barbitursäure	$\left.\begin{matrix}C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Malonsäure
$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_2(NO)H\\H_2\end{matrix}\right.$ Violursäure	$\left.\begin{matrix}C_3O_2(NO)H\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Nitrosomalonsäure



19. Theodor Deichsel: Über die Mesoxalsäure.

(Berlin: Journ. f. pr. Ch. 93, 193 [1864].)

Durch Zersetzung des Alloxans mit Bleizuckerlösung und Kochen des alloxansauren Baryums mit Wasser erhielten Liebig und Wöhler bei ihren Untersuchungen der Harnsäurederivate[1]) ein Bleisalz und Barymsalz, die sie als Salze einer eigentümlichen neuen Säure erkannten, welcher sie den Namen Mesoxalsäure beilegten. Die Säure selbst konnten sie nicht in reinem Zustande erhalten: zufolge der Analyse der beiden Salze gaben sie ihr die Formel $C_3O_4 + 2$ aq., das Bleisalz sollte nach der Formel $C_3O_4 - 2PbO$, das Baryumsalz $C_3O_4 + BaO + HO$ zusammengesetzt sein. Später haben Svanberg und Kolmodin[2]) das Baryum- und Calciumsalz der Säure dargestellt. Ihre Angaben über das erstere weichen von denen Liebigs und Wöhlers teilweise ab, für das bei 90° getrocknete Baryumsalz stellten sie die Formel $C_3O_4 - BaO$ auf, ohne jedoch die Kenntnis der Säure wesentlich zu fördern. Vor kurzem erhielt ferner Baeyer[3]) durch Behandeln der Amidomalonsäure mit Jod eine neue Säure oder vielmehr ein Baryumsalz derselben, dessen Analyse zu der Formel $\mathrm{C_3BaO_5} + 3$ aq. führte und das seiner Entstehung nach das Baryumsalz der Mesoxalsäure sein mußte:



$$C_3H_3(NH_2)O_4 + 2J + H_2O = C_3H_2O_5 + NH_4J + HJ.$$

Amidomalonsäure Mesoxalsäure

Die Eigenschaften dieses Salzes stimmten aber weder mit den dem mesoxalsauren Baryum von Liebig und Wöhler beigelegten, noch

[1]) Lieb. Ann. 26, 298. — [2]) Berzelius' Jahresbericht 27, 165. — [3]) Journ. f. pr. Chem. 90, 337.

auch mit den von Svanberg und Kolmodin angegebenen überein, und da es Baeyer auch nicht gelang, durch Zersetzen desselben die Mesoxalsäure zu erhalten, da stets ein mit Oxalsäure verunreinigtes Produkt erhalten wurde, so sah er sich dadurch veranlaßt, die neue Säure nur für isomer mit der von Liebig und Wöhler erhaltenen Mesoxalsäure anzusehen. Auf seine Veranlassung unternahm ich ein genaueres Studium dieser beiden Säuren, einerseits weil die mehrfach angezweifelte Darstellung der Mesoxalsäure aus Alloxan von Wichtigkeit für die Entscheidung über die Konstitution dieses Körpers und die Eigenschaften der Säure wegen ihrer Stellung im Systeme selbst von hohem Interesse, andererseits um die Frage über eine möglicherweise stattfindende Isomerie zu entscheiden.

Die von Liebig und Wöhler angegebene Darstellung des mesoxalsauren Bleies schien für die Gewinnung der Mesoxalsäure aus Alloxan einen einfachen Weg zu bieten. Ich habe die Vorgänge bei dieser Zersetzung vielfach studiert, ohne daß es mir gelungen wäre, eine Methode der Darstellung der Mesoxalsäure daraus zu machen.

Nimmt man geringe Mengen Alloxan, etwa 5 bis 6 g, zur Zersetzung, so erhält man unter den von Liebig und Wöhler angegebenen Erscheinungen ein Bleisalz, das die Eigenschaften ihres mesoxalsauren Bleies zeigt, leider aber wie auch dort stets mehr oder weniger durch stickstoffhaltige Materie verunreinigt ist, die sich beim Glühen durch Entwickelung von Ammoniak deutlich bemerkbar macht. Bei wiederholten Versuchen habe ich niemals ein Bleisalz erhalten können, was beim Glühen nicht Ammoniak entwickelte. Ungünstiger gestaltet sich die Sache noch bei Anwendung größerer Quantitäten, wie sie notwendig erschien, wenn diese Reaktion überhaupt zur Grundlage einer Darstellungsmethode dienen sollte. In diesem Falle ist ein Rotwerden der Flüssigkeit und die Bildung großer Mengen von stickstoffhaltigen Bleisalzen nicht zu vermeiden. Es treten dann dieselben Erscheinungen ein, welche Liebig und Wöhler beobachteten, als sie Bleizuckerlösung in eine heiße Lösung von Alloxan tropften. Das auf diese Weise erhaltene Bleisalz gab bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff stets eine Flüssigkeit, welche viel Dialursäure und Oxalsäure enthielt.

Es wurde nun versucht, mesoxalsaures Baryum durch Zersetzung des alloxansauren Baryums zu gewinnen, in der Weise, wie Liebig und Wöhler dasselbe dargestellt hatten. Die Reaktion erfolgt hierbei allerdings in der von diesen Chemikern beschriebenen Art und Weise, allein man erhält bei Anwendung einer nur etwas beträchtlichen Menge alloxansauren Baryums beim Eindampfen der gekochten und filtrierten Flüssigkeit ein sehr dunkel gefärbtes Salz, und beim Zersetzen desselben eine ganz dunkle Lösung der Säure, die stets große Mengen von Oxalsäure enthält.

Die schon von Svanberg und Kolmodin und später von Baeyer gemachte Beobachtung, daß sich das mesoxalsaure Baryum beim Kochen

mit Wasser zersetzt, ließ vermuten, daß dasselbe auch in diesem Falle schädlich wirken mußte. Allein es zeigte sich bald, daß das alloxansaure Baryum ohne Erhitzung der Lösung bis zum Kochen nie vollständig zerlegt werde. Von noch größerer Wichtigkeit erschien es, das Eindampfen der Lösung des mesoxalsauren Baryums zu umgehen, da dabei stets eine Zersetzung des Salzes deutlich zu bemerken war.

Nach folgender, durch viele Versuche erprobten Methode ist es mir endlich gelungen, größere Quantitäten von Mesoxalsäure zu erhalten.

In Wasser von 80° C wird soviel alloxansaures Baryum eingetragen, daß auf je 1 l etwa 5 g trockenes Salz kommen, und die so erhaltene Lösung schnell zum Kochen erhitzt. Das Sieden wird etwa 5 bis 10 Minuten unterhalten, dann das Feuer entfernt und die Flüssigkeit filtriert und abkühlen gelassen; es scheidet sich dabei ein Teil des mesoxalsauren Baryums in Kristallen ab. Hat man das oben angegebene Verhältnis zwischen Wasser und alloxansaurem Baryum nicht inne gehalten, oder die Lösung nicht lange genug gekocht, so kann es vorkommen, daß das abgeschiedene mesoxalsaure Baryum durch alloxansaures Salz verunreinigt ist. Ein zu langes Kochen gibt Veranlassung zur Entstehung von oxalsaurem Baryum. Bei genauer Befolgung der obigen Vorschrift ist das abgeschiedene Salz fast chemisch rein. Die Mutterlauge davon wird schwach mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Bleizucker gefällt, man erhält einen farblosen, flockigen Niederschlag von fast reinem mesoxalsaurem Blei, der sich nach längerem Stehen kristallinisch absetzt und durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Das zuerst auskristallisierte Baryumsalz kann man zur Darstellung der reinen Säure mit Schwefelsäure genau zersetzen, es wird zu diesem Zweck ganz fein gerieben und längere Zeit bei etwa 40 bis 50° mit der Säure digeriert. Das ausgewaschene Bleisalz wird ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Säure mit essigsaurem Baryum oder, nach teilweisem Neutralisieren mit Ammoniak, mit salpetersaurem Silber gefällt. Die so erhaltenen Salze sind fast chemisch rein und können durch Schwefelsäure, bzw. Salzsäure zerlegt und so die reine Säure abgeschieden werden. Man kann das Bleisalz nicht mit Schwefelwasserstoff zerlegen, weil die Säure sich bereits früher zersetzt, als es gelingt, den in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die auf irgend eine der angegebenen Weisen erhaltene wässerige Lösung der Säure wird bei etwa 40 bis 50° zur Sirupkonsistenz eingedampft, wobei dann sofort die Kristallisation erfolgt. Sobald sich Kristalle zu zeigen beginnen, muß die Flüssigkeit vom Wasserbade entfernt und in einen Exsiccator gebracht werden; es erstarrt dann die ganze Masse zu konzentrisch vereinigten, bisweilen deutlich ausgebildeten Prismen. Setzt man das Eindampfen auch nach Beginn der Kristallisation noch fort, so fängt die Säure schon bei dieser Temperatur an, sich unter schwacher Gasentwickelung zu zersetzen.

Eine in dieser Weise dargestellte Probe gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei folgende Zahlen:

0,3771 g gaben 0,3613 CO_2 und 0,1039 H_2O.

Die Zahlen entsprechen der Formel: $C_3H_2O_5 + 2$ aq.

	Berechnet	Gefunden
3 C = 36	26,47	26,16
4 H = 4	2,94	3,06
6 O = 96	—	—
136		

Ich versuchte nun weiter auch aus dem von Baeyer erhaltenen Baryumsalz die reine Säure abzuscheiden. Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach der von Baeyer angegebenen Methode [1]). Durch Zersetzen desselben mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bei 40 bis 50° erhielt ich Kristalle, die denen der aus Alloxan erhaltenen Säure äußerlich ähnlich waren und völlig gleiche Reaktionen zeigten. Die Analyse bestätigte die dadurch schon vorher wahrscheinlich gemachte Identität beider Säuren.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab folgende Zahlen:

I. 0,2753 g gaben 0,2676 CO_2 und 0,077 H_2O.
II. 0,4172 „ „ 0,4053 CO_2 „ 0,1167 H_2O.

Die Formel $C_3H_2O_5 + 2$ aq. verlangt

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
3 C	26,47	26,51	26,50
4 H	2,94	3,09	3,11

Die Substanz war in beiden Fällen bei 100° getrocknet, ohne daß sie dabei Wasser verloren hätte; einer höheren Temperatur konnte sie nicht ausgesetzt werden, ohne daß teilweise Zersetzung erfolgte.

Die nach jeder der beiden Darstellungsmethoden erlangte Säure zeigte folgende Eigenschaften. Sie kristallisiert, wie bereits angegeben, aus der sirupdicken Lösung in prismatischen Kristallen, ist sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Die Kristalle ziehen beim Liegen an der Luft mit großer Begierde Wasser an und zerfließen nach kurzer Zeit. Die wässerige Lösung schmeckt und reagiert stark sauer, mit essigsaurem Blei gibt sie sogleich einen flockigen Niederschlag von mesoxalsaurem Blei, mit essigsaurem Baryum ebenfalls einen amorphen, flockigen Niederschlag, der sich bei längerem Stehen in körnige Kristalle verwandelt. Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung gibt mit Baryum- und Calciumsalzen amorphe Niederschläge, mit Silberlösung einen zuerst farblosen amorphen Niederschlag, der sich bald in schwach gelblich gefärbte Nadeln verwandelt. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen farblosen, schweren Niederschlag, der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit nicht verändert, Quecksilberchlorid gibt keinen Niederschlag.

---

[1]) a. a. O.

Erhitzt man die Säure im Proberöhrchen über 100°, so schmilzt sie schon bei 115°, ohne jedoch Wasser abzugeben, zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Bei wenig erhöhter Temperatur fängt sie an, sich zu bräunen und unter Gasentwickelung zu zersetzen. Die geschmolzene Säure erstarrt erst wieder bei etwa 55°. Die konzentrierte wässerige Lösung fängt schon bei etwa 70 bis 80° an, sich zu zersetzen.

Salze der Mesoxalsäure.

Die Mesoxalsäure ist zweibasisch und bildet vorzugsweise leicht Salze mit zwei Atomen Metall. Sie sind fast sämtlich leicht löslich in Wasser und kristallisierbar, unlöslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in Wasser sind nur das Bleisalz, Silbersalz und Baryumsalz. Sie zeigen mit Ausnahme des Ammonsalzes die merkwürdige Eigenschaft, auch nach dem Trocknen bei 100° noch ein Molekül Wasser festzuhalten, das ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden kann, ein Verhalten, das sich in derselben Weise bei den Salzen der Glyoxalsäure wiederfindet.

Mesoxalsaures Baryum, $Ɵ_3Ba_2Ɵ_5 + 3$ aq.

Eine Darstellung dieses Salzes ist bereits bei der Bereitung der reinen Säure angegeben worden. Man erhält es auf diesem Wege in schönen farblosen, unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren, prismatischen, sehr feinen Kristallen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem nur wenig löslich sind. Fällt man die Lösung mit essigsaurem Baryum, so erhält man einen flockigen, amorphen, sehr voluminösen Niederschlag desselben Salzes, der sich bei längerem Stehen zusammenballt und kristallinisch wird; die Kristalle zeigen jedoch auch unter dem Mikroskop keine bestimmten Formen. Beim Erhitzen bis auf 170 bis 180° werden sie gelb und verlieren unter bereits beginnender Zersetzung vollständig ihr Wasser. Dampft man eine Lösung des Salzes vorsichtig ein, so scheidet sich das Salz unter teilweiser Zersetzung in blätterigen Massen ab, die keine Spur von Kristallisation zeigen. Es ist dies die Form des Salzes, in welcher auch Liebig und Wöhler dasselbe erhalten und analysiert haben und die Svanberg und Kolmodin wahrscheinlich zu der Angabe veranlaßte, daß das Salz in blätterigen Kristallen kristallisiere. Ich habe das Salz auch aus der aus Amidomalonsäure gewonnenen Mesoxalsäure dargestellt und gefunden, daß es mit dem aus Alloxan erhaltenen vollständig identisch ist und stets in derselben Form auftritt, wie das mit essigsaurem Baryum aus der Lösung der reinen Mesoxalsäure erhaltene Salz. Da von Baeyer bereits mehrere Analysen dieses Salzes angegeben worden sind, so habe ich mich begnügt, durch Bestimmung des Baryumgehaltes auch einen analytischen Beleg für die Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen Salze zu geben, namentlich also für die beiden Formen, in denen das aus alloxansaurem Baryum erhaltene Salz auftritt.

Probe I, erhalten durch Fällen der Lösung der Säure mit essigsaurem Baryum:

0,5006 g gaben 0,4162 $SBa_2Θ_4$ = 48,96 Proz. Ba.

Probe II, erhalten durch Auskristallisieren der heißen, wässerigen Lösung:

0,3126 g gaben 0,2604 $SBa_2Θ_4$ = 49,01 Proz. Ba.

Die Formel $Ȼ_3Ba_2Θ_5$ + 3 aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden Baeyer		Gefunden Liebig		Gefunden Deichsel I	II
3 Ȼ	12,83	12,81	12,69	—	—	—	—
3 H	1,07	1,22	1,42	—	—	—	—
2 Ba	48,92	48,58	48,09	50,23	50,09	48,96	49,01

Die Analyse bestätigt die Identität beider Salze untereinander und mit dem von Baeyer dargestellten. Der von Liebig gefundene, etwas zu hohe Baryumgehalt ist wohl durch eine bereits stattgefundene geringe Zersetzung seines Salzes zu erklären.

Ich habe kein Salz erhalten können, das, wie Svanberg und Kolmodin angeben, bei 90° wasserfrei wird. Diese Angabe läßt vermuten, daß sie ein sehr unreines, wahrscheinlich stark mit oxalsaurem Baryum gemischtes Salz in Händen gehabt haben. Die Zurückhaltung ihrer analytischen Resultate nimmt ihren Angaben jeden Wert.

Mesoxalsaures Blei, $Ȼ_3Pb_2Θ_5$ + 2 PbHΘ.

Dieses Salz ist ebenfalls schon von Liebig und Wöhler erhalten worden und diente ihnen als Ausgangspunkt für die Bereitung der Mesoxalsäure. Die von ihnen gegebene Darstellungsmethode liefert indes, wie bereits früher erörtert, nie ein reines Salz. Ihre Analysen ergaben einen Gehalt von 6,6 Proz. C, 0,179 Proz. H und 80,43 Proz. PbO, woraus sie die Formel C_3O_4 + 2 PbO ableiteten, indem sie den geringen Wasserstoffgehalt einer stickstoffhaltigen Verunreinigung zuschrieben, die auch die geringe Ammoniakentwickelung beim Erhitzen des Salzes erklärte.

Ich habe das Salz aus der aus Amidomalonsäure erhaltenen reinen Mesoxalsäure dargestellt und analysiert. Beim Erhitzen bis auf 120° verlor es kein Wasser. Die Bleibestimmung im getrockneten Salze gab folgende Zahlen:

0,6133 g gaben 0,6671 $SPbΘ_4$ = 74,28 Proz. Pb.

Die Formel $Ȼ_3Pb_2Θ_5$ + 2 PbHΘ verlangt:

	Berechnet	Gefunden Liebig	Gefunden Deichsel
3 Ȼ	6,57	6,6	—
2 H	0,36	0,179	—
4 Pb	73,72	74,1	74,28

Die erhaltenen Zahlen würden allerdings ebensogut der Formel $Ȼ_3Pb_4Θ_6$ entsprechen, aber das bei 120° getrocknete Salz ist nicht

wasserfrei, sondern gibt bei stärkerem Erhitzen im Proberöhrchen Wasser ab, es muß also offenbar noch Wasserstoff enthalten, was auch nach dem Verhalten der anderen Salze wahrscheinlich ist.

Die Darstellung dieses Salzes aus der freien Säure und essigsaurem Blei bestätigt auch die Angabe von Liebig und Wöhler nicht, daß in diesem Falle ein saures Salz von der Formel $C_3O_4 + PbO + HO$ entstehe. Das Bleisalz löst sich allerdings in überschüssiger Mesoxalsäure, aber das mit essigsaurem Blei gefällte ist stets das eben beschriebene basische Salz. Das Salz ist fast vollständig unlöslich in kaltem Wasser und eignet sich vorzüglich zur Gewinnung der Mesoxalsäure aus sehr verdünnten Mutterlaugen.

Mesoxalsaures Silber, $C_3Ag_2O_5 + 2\,aq$.

Auch dieses Salz ist von Liebig und Wöhler schon dargestellt, aber nicht analysiert worden. Sie beschreiben dasselbe als gelben, amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure metallisches Silber gibt und für den sie, nach Analogie mit dem von ihnen analysierten Bleisalz, die Formel $C_3O_4 + 2\,AgO$ annahmen.

Ich habe dieses Salz sowohl aus der aus alloxansaurem Baryum als auch aus der aus Amidomalonsäure gewonnenen Mesoxalsäure dargestellt. Die völlige Gleichheit der physikalischen Eigenschaften beider Salze sprach für ihre Identität, die weiter unten aufgeführten Resultate der Analyse erhoben dieselbe zur Gewißheit. Das Salz wird am leichtesten erhalten, wenn man die Lösung eines neutralen mesoxalsauren Salzes mit salpetersaurem Silber versetzt. Man erhält dabei zuerst einen amorphen, vollständig farblosen Niederschlag, der sich schnell zusammensetzt und sich in gelblich gefärbte Kristalle verwandelt, die unter dem Mikroskop als zu Büscheln vereinigte Nadeln erscheinen. Ein intensiv gelb gefärbtes Salz ist immer unrein und wird namentlich leicht erhalten, wenn man die Lösung der durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Säure mit salpetersaurem Silber fällt. Ein solches Salz ist von ganz citronengelber Farbe und enthält gewöhnlich beträchtliche Mengen von Schwefelsilber. Auch die beim Erhitzen der Mesoxalsäure entstehenden Zersetzungsprodukte veranlassen eine gelbe Färbung des Silberniederschlages.

Von den zur Analyse verwendeten Proben sind I, II, III aus der aus Amidomalonsäure erhaltenen, IV und V aus der von der Zersetzung des alloxansauren Baryums herrührenden Säure erhalten; sie sind sämtlich durch längeres Liegen im Exsiccator getrocknet, da sie beim Erhitzen anfingen, sich zu zersetzen.

I. 0,3788 g gaben 0,3118 AgCl = 61,83 Proz. Ag.
II. 0,3384 „ „ 0,276 AgCl = 61,39 Proz. Ag.
III. 0,4551 „ „ bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,165 g CO_2 und 0,0272 g H_2O.

IV. 0,3313 g gaben 0,2711 $AgCl$ = 61,58 Proz. Ag.
V. 0,3672 „ „ bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1386 g CO_2 und 0,0262 g H_2O.

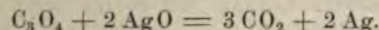
Die Formel $C_3Ag_2O_5 + 2\,aq.$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV	V
3 C = 36	10,28	—	—	9,89	—	10,3
2 H = 2	0,57	—	—	0,66	—	0,79
2 Ag = 216	61,71	61,83	61,39	—	61,58	—
6 O = 96	—	—	—	—	—	—
350						

Durch diese Bestimmungen war auch der letzte noch mögliche Zweifel in betreff der Identität der beiden Mesoxalsäuren beseitigt und ich habe mich begnügt, für die Bereitung der im folgenden noch zu beschreibenden Verbindungen die Mesoxalsäure stets auf dem kürzeren Wege aus alloxansaurem Baryum darzustellen.

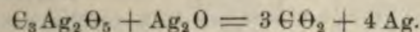
Das Silbersalz wird am Lichte, auch im diffusen, mit großer Schnelligkeit gelbgrau und bald schwarz und zersetzt sich auch in Berührung mit Wasser, besonders in alkalischer Flüssigkeit, mit der größten Leichtigkeit.

Nach Liebig und Wöhler soll sich das Salz beim Kochen mit Wasser gerade auf in Kohlensäure und metallisches Silber zerlegen nach der Gleichung:



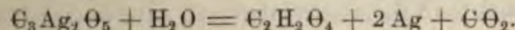
$$C_3O_4 + 2\,AgO = 3\,CO_2 + 2\,Ag.$$

Diese Art der Zersetzung findet jedoch nur statt in der noch silberhaltigen, ammoniakalischen Flüssigkeit, wo sich das freie Silberoxyd an der Zersetzung beteiligt:



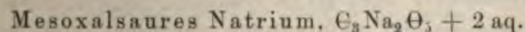
$$C_3Ag_2O_5 + Ag_2O = 3\,CO_2 + 4\,Ag.$$

Kocht man das Silbersalz mit reinem Wasser, so zersetzt es sich ebenfalls unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung von metallischem Silber, aber es entsteht dabei Oxalsäure nach der Gleichung:



$$C_3Ag_2O_5 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2\,Ag + CO_2.$$

Die entstandene Oxalsäure zersetzt zu gleicher Zeit ein zweites Molekül Silbersalz und bildet oxalsaures Silber, während die abgeschiedene Mesoxalsäure in Lösung geht. Filtriert man die Flüssigkeit vom Niederschlage und dampft sie vorsichtig ein, so erhält man nur unzersetzte Mesoxalsäure. Behandelt man den Niederschlag mit Salzsäure, so läßt sich die Oxalsäure in der Flüssigkeit mit Leichtigkeit nachweisen. Die ausgezeichneten Eigenschaften des Silbersalzes machen dasselbe besonders geeignet für die Erkennung der Mesoxalsäure.



Mesoxalsaures Natrium, $C_3Na_2O_5 + 2\,aq.$

Man erhält dieses Salz am leichtesten aus der reinen Säure, wenn man die Lösung derselben mit einer konzentrierten wässerigen Lösung

von essigsaurem Natrium vermischt und zur Flüssigkeit allmählich Alkohol hinzufügt. Es scheidet sich dabei bald kristallinisch in sehr feinen Blättchen ab, die unter dem Mikroskop hauptsächlich die nebenstehende Form zeigen. Sie sind ganz unlöslich in starkem Alkohol, leicht löslich dagegen in kaltem und warmem Wasser.

Fig. 3.

Die Natriumbestimmung durch Erhitzen des Salzes mit Schwefelsäure gab folgende Zahlen:

0,239 g gaben 0,1891 SNa_2O_4 = 25,63 Proz. Na.

Die Formel $C_3Na_2O_5$ + 2 aq. verlangt:

	Berechnet	Gefunden
2 Na	25,55	25,63

Die Probe war bei 120° getrocknet worden, ohne Wasser zu verlieren.

Mesoxalsaures Ammon, $C_3(NH_4)_2O_5$.

Das Salz wird leicht erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der freien Säure mit Ammoniakflüssigkeit und nötigenfalls etwas Alkohol versetzt. Es fällt dabei nach einiger Zeit in Gestalt von kleinen, körnigen Kristallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und die merkwürdige Eigenschaft zeigen, an der Luft rot zu werden.

Auch die wässerige Lösung des Salzes wird nach einiger Zeit intensiv rot, eine Erscheinung, die unwillkürlich an die Murexidbildung bei den Substanzen aus der Harnsäuregruppe erinnert und vermuten läßt, daß das Murexid von einem Amide der Mesoxalsäure abzuleiten sei, wie dies von Baeyer bereits früher behauptet worden. Das Ammonsalz ist das einzige wasserfreie Salz, welches ich erhalten konnte, vielleicht ist es wie bei der Glyoxylsäure auch das einzige überhaupt existierende.

0,4338 g gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3757 CO_2 und 0,2295 H_2O.

Die Formel $C_3(NH_4)_2O_5$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
3 C = 36	23,68	23,63
2 N = 28	—	—
8 H = 8	5,26	5,58
5 O = 80	—	—
152		

Das Salz war nur durch längeres Liegen im Vakuum getrocknet.

Von anderen Salzen der Mesoxalsäure habe ich noch die folgenden dargestellt, jedoch nicht analysiert.

Das Kaliumsalz wird als Öl erhalten, wenn man die freie Säure mit essigsaurem Kalium und Alkohol vermischt, und erstarrt nach einiger Zeit zu langen, feinen Nadeln, die in Wasser noch leichter löslich sind als das Natriumsalz.

Das Kupfersalz entsteht, wenn man die Lösung der freien Säure mit essigsaurem Kupfer und Alkohol vermischt, in Gestalt eines amorphen blauen Niederschlages, der sich nach einigen Stunden in schöne blaue Kristalle verwandelt.

Das Cadmiumsalz wird in derselben Weise wie das vorige erhalten und kristallisiert in sehr schönen mikroskopischen Prismen.

Mesoxaläther. Man erhält den Äther, wenn man das Silbersalz mit der äquivalenten Menge Jodäthyl, das mit dem doppelten Volumen absolutem Alkohol vermischt ist, einige Stunden im Wasserbade erhitzt, indem man den Kolben mit der Mischung mit einem aufsteigenden Kühler verbindet. Der Äther bleibt nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers und Abdestillieren des Alkohols in Gestalt eines schwach gelb gefärbten, sehr schweren, flüchtigen Öles zurück, das nicht ohne Zersetzung flüchtig ist; er löst sich sehr leicht in Wasser, indem er sich damit zu Mesoxalsäure umsetzt. Man kann die Säure aus diesem Grunde auch nicht mit Alkohol und Salzsäure ätherifizieren.

Da der Äther nicht destillierbar ist, so hatte ich kein Mittel, mir ein Präparat für die Analyse zu verschaffen, für dessen Reinheit ich einstehen könnte. Ich habe eine Probe des rohen Öles in absolutem Äther gelöst und nach dem Filtrieren und Verdunsten des Äthers analysiert.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden die folgenden Zahlen erhalten:

0,409 g gaben 0,65 $\text{Є}\Theta_2$ und 0,2217 $H_2\Theta$.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\text{Є}_3(\text{Є}_2H_5)_2\Theta_5 + 2$ aq., welche verlangt:

		Berechnet	Gefunden
7 Є	= 84	43,75	43,34
12 H	= 12	6,25	6,02
6 Θ	= 96	—	—
	192		

Es scheint danach, als ob auch der Äther noch das Molekül Wasser enthielte, welches sich in der freien Säure und bei den meisten ihrer Salze wiederfindet. Der Äther löst sich leicht in wässerigen, alkalischen Flüssigkeiten, indem er damit mesoxalsaures Salz gibt. Alkoholische Ammoniakflüssigkeit gibt ein kristallisiertes Amid, von dem ich leider nicht genug für die Analyse hatte. Es färbt sich an der Luft ebenso schnell rot wie das Ammonsalz, die Lösung trocknet allmählich zu einer dunkelroten Masse ein, die mit roter Farbe in Alkohol löslich ist. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese merkwürdigen Verhältnisse genauer zu studieren.

Reduktion der Mesoxalsäure.

Wird in eine ziemlich verdünnte Lösung von Mesoxalsäure Natriumamalgam eingetragen, während man die Flüssigkeit gegen das Ende der

Reaktion auf etwa 80 bis 90° erwärmt, so ist die Säure nach 24 Stunden vollständig reduziert. Die entstandene alkalische Flüssigkeit enthält eine neue Säure, welche alle Eigenschaften der von Dessaignes aus der Nitroweinsäure erhaltenen Tartronsäure zeigt. Die mit Essigsäure neutralisierte Flüssigkeit gibt mit Bleizucker und essigsaurem Baryum amorphe, bald kristallinisch werdende Niederschläge, mit Salpetersäure neutralisiert, gibt sie ebensolche Niederschläge mit salpetersaurem Quecksilber(oxydul) und Quecksilberchlorid, sowie mit salpetersaurem Silber. Ich habe von dem Silbersalze eine größere Quantität dargestellt; es zeigte folgende Eigenschaften: Aus einer vollkommen neutralen Flüssigkeit fällt es in Gestalt eines flockigen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlages, der sich bald zusammensetzt und dann in Gestalt feiner Kristallkörner erscheint, es ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und sehr leicht löslich auch in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak. Wird die wässerige Lösung einige Zeit erhitzt, so trübt sie sich unter Abscheidung von metallischem Silber, das ungelöste Salz zersetzt sich fast gar nicht beim Kochen mit Wasser. Am Lichte bleibt es lange Zeit ungeschwärzt, beim Erhitzen verpufft es schwach.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,3551 g gaben 0,1391 $C\Theta_2$ und 0,0262 $H_2\Theta$ bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei.
II. 0,3667 g gaben 0,235 metallisches Silber.
III. 0,2989 „ „ 0,1915 „ „

Die Formel des tartronsauren Silbers $C_3H_2Ag_2\Theta_5$ verlangt;

	Berechnet	Gefunden I	II	III
$3\,C = 36$	10,78	10,68	—	—
$2\,H = 2$	0,6	0,82	—	—
$2\,Ag = 216$	64,67	—	64,1	64,1
$5\,\Theta = 80$	—	—	—	— .
334				

Da das Silbersalz beim Erhitzen schwach verpufft, so war ein kleiner Verlust an Silbersalz bei den Analysen nicht zu vermeiden, daher der etwas zu niedrig gefundene Silbergehalt.

Das Bleisalz fällt, wie schon erwähnt, zuerst ebenfalls als amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen bald in kristallinische Blättchen verwandelt, die unter dem Mikroskop die nebenstehende Form zeigen.

Fig. 4.

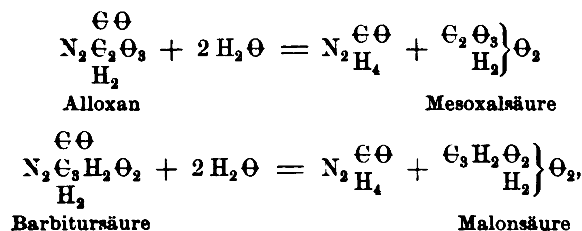


Am charakteristischsten ist wohl der Niederschlag, welchen die Säure mit Quecksilberchlorid gibt, der nach einiger Zeit nach dem Zusammenbringen der Lösungen in Gestalt sehr feiner, stark glänzender Blättchen erscheint.

Die Eigenschaften der untersuchten Salze, sowie die Resultate der Analyse des Silbersalzes schienen mir hinreichend beweisend für die

Identität des Reduktionsproduktes der Mesoxalsäure mit der Tartronsäure zu sein, und ich habe es deshalb unterlassen, die Säure in freiem Zustande darzustellen.

Die eben beschriebenen Versuche lassen keinen Zweifel übrig, daß die Entstehung der Mesoxalsäure aus dem Alloxan durch eine ähnliche glatte Reaktion erfolgt, wie sie von Baeyer bei der Barbitursäure nachgewiesen worden:



daß dieselbe also nicht nur einer nebensächlichen Reaktion zuzuschreiben sei, wie bisher infolge mißlungener Versuche, die Säure auf diesem Wege zu erhalten, vielfach angenommen wurde. Nicht mit derselben Sicherheit ist daraus eine endgültige Entscheidung über die wahre Formel der Säure zu entnehmen. Für die im obigen gebrauchte Gerhardtsche Formel $C_3H_2O_5$ spricht eigentlich nur die Darstellung des wasserfreien Ammonsalzes. Das Verhalten des Baryumsalzes, bei 160 bis 170° sein Wasser zu verlieren, fällt deshalb hier nicht sehr ins Gewicht, weil bei dieser Temperatur bereits die Zersetzung des Salzes beginnt. Sollte es mir gelingen, den Äther in reinem Zustande, vielleicht durch Destillation im Vakuum, zu erhalten, so hoffe ich, auf diesem Wege die Frage nach der richtigen Formel der Säure erledigen zu können. Ist dieselbe nämlich $C_3H_4O_6$, also die Mesoxalsäure die wirkliche Dioxymalonsäure, $C_3H_2(HO)_2O_4$, und der Äther $C_3(C_2H_5)_2(HO)_2O_4$, so müssen die beiden noch unvertretenen Wasserstoffatome, da sie alkoholischer Natur sind, durch ein Säureradikal, z. B. die Gruppe C_2H_3O, Acetyl, zu vertreten sein. Man muß dann durch Einwirkung von Bromacetyl auf diesen Äther den Diacetylmesoxaläther erhalten können.

In diesem Falle würden die drei Säuren



als die wirklich niederen Homologen der Bernsteinsäure-Weinsäuregruppe anzusehen sein; die bis jetzt bekannten Beziehungen derselben untereinander, vornehmlich also die Entstehung der Mesoxalsäure aus der Amidomalonsäure und die Reduktion der Mesoxalsäure zu Tartronsäure, sprechen zugunsten einer solchen Annahme.

Die Darstellung der Tartronsäure aus der Mesoxalsäure schließt die Reihe der Versuche, die Säuren, deren Harnstoffverbindungen die Harnsäuregruppe bilden, aus der Harnsäure wirklich darzustellen. Daß

die Reduktion der Mesoxalsäure nur bis zur Tartronsäure und nicht bis zur Malonsäure geht, erklärt nun auch, warum es **Baeyer** nicht gelang, das Alloxan durch direkte Reduktion in Barbitursäure überzuführen.

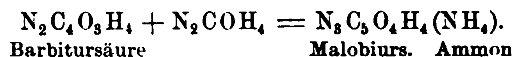
Die vorliegende Untersuchung ist im organischen Laboratorium des Gewerbeinstitutes zu Berlin ausgeführt, und ich sage hiermit dem Vorsteher desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. **Baeyer**, für die mir dabei zuteil gewordene Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank.

---

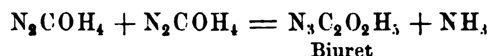
22. Über die Malobiursäure, ein Derivat der Harnsäure.

(Berlin; Lieb. Ann. **135**, 312 [1865].)

Barbitursäure, mit dem mehrfachen Gewicht Harnstoff längere Zeit auf 150 bis 170° erhitzt, verbindet sich mit demselben unter Bildung des Ammoniaksalzes der Malobiursäure:



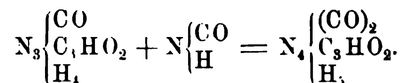
Da nun die Barbitursäure selbst ein substituierter Harnstoff ist, so entspricht die Entstehung der Malobiursäure durchaus der Bildung des Biurets beim Erhitzen des Harnstoffs für sich, nur mit dem Unterschiede, daß hierbei das Ammoniak entweicht:



und es ist also die Malobiursäure nichts anderes als Malonylbiuret:



Die Bildung dieser Säure beruht, wie man sieht, auf einer Addition von Cyansäure zu Barbitursäure, von der man bei der Entstehung der Pseudoharnsäure aus Uramil schon ein Beispiel in der Harnsäuregruppe besitzt:



Außer dieser Substanz kennt man in dieser Gruppe noch eine zum Biuret gehörige, das Isobiuret; es entsteht dieses jedoch aus dem Tribromacetylharnstoff auf eine durchaus verschiedene Weise.

Das rohe malobiursaure Ammoniak ist eine schmutzig weiße, körnige Masse, die zur Darstellung der Säure in Kalilauge gelöst wird. Salzsäure fällt aus der durch Erwärmen von Ammoniak befreiten Lösung die freie Säure als körnigen Niederschlag, welcher durch mehrfaches Auflösen in Kali und Fällen mit Salzsäure vollständig gereinigt wurde.

1,2535 g gaben beim Trocknen 0,0837 aq. = 6,7 Proz.; 1 aq. entspricht 5 Proz.
0,3915 „ der getrockneten Substanz gaben 0,5096 CO_2 und 0,109 H_2O.
0,2712 „ derselben gaben 1,0497 Platinsalmiak.

Die Formel $N_3C_5O_4H_5$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
N_3	24,56	24,24
C_5	35,09	35,24
H_5	2,92	3,09
O_4	—	—

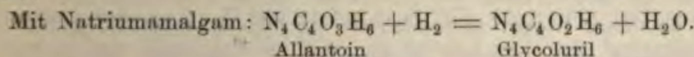
Die Malobiursäure gleicht der Bibarbitursäure, welche durch Erhitzen der Barbitursäure erhalten wird, sehr; nur ist jene körniger und in Wasser leichter löslich. Die Salze sind amorphe oder fein kristallinische Niederschläge. Ein charakteristischer Unterschied von der Bibarbitursäure ist, daß sie, in Wasser suspendiert, mit Brom nicht das gelbe Bromid liefert, sondern sich vollständig auflöst. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert sie Dilitursäure, während Bibarbitursäure davon nur schwer angegriffen wird. Diese beiden Reaktionen finden statt, indem die Cyansäure von der Barbitursäure abgespalten wird.

---

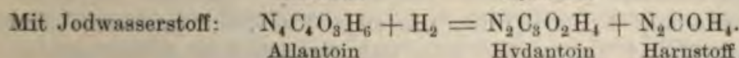
23. Notiz über die Hydantoinsäure und das Allantoin.

(Berlin; Lieb. Ann. **136**, 276 [1865].)

Rheineck (Lieb. Ann. **134**, 219) hat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoin eine interessante Substanz, das Glycoluril, dargestellt, dabei aber die sehr nahen Beziehungen übersehen, welche zwischen der Einwirkung von diesem Reagens und der Jodwasserstoffsäure auf Allantoin stattfinden. Der einzige Unterschied besteht nämlich darin, daß beim Behandeln mit Natriumamalgam der Harnstoff mit dem Hydantoin verbunden bleibt, mit Jodwasserstoff aber davon abgespalten wird:

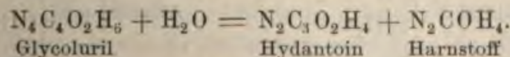
Mit Natriumamalgam: 

$$\underset{\text{Allantoin}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Glycoluril}}{N_4C_4O_2H_6} + H_2O.$$

Mit Jodwasserstoff: 

$$\underset{\text{Allantoin}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Hydantoin}}{N_2C_3O_2H_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{N_2COH_4}.$$

Der Austritt von Harnstoff bei letzterer Reaktion ist sehr natürlich, da das Glycoluril mit Säuren gekocht in Harnstoff und Hydantoin zerfällt:



$$\underset{\text{Glycoluril}}{N_4C_4O_2H_6} + H_2O = \underset{\text{Hydantoin}}{N_2C_3O_2H_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{N_2COH_4}.$$

Rheineck hat diese Reaktion nicht weiter verfolgt, sondern nur beobachtet, daß sich beim Kochen mit Salzsäure weiße Nadeln bilden. Ich fand, daß Glycoluril beim Kochen mit Salzsäure mit großer Leichtigkeit in Hydantoin und Harnstoff gespalten wird. Das so dargestellte

Hydantoin gleicht vollkommen dem aus Allantoin mit HJ und dem aus Alloxansäure und Bromacetylharnstoff dargestellten. Es war schwach gelb gefärbt und gab folgende Zahlen:

0,3190 g gaben 0,4254 CO_2 und 0,1255 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_3	36	36,37
H_4	4	4,37
N_2	—	—
O_2	—	—

Diese Spaltung tritt zum Teil auch schon bei der Reduktion des Allantoins mit Natrium ein; es wurde Hydantoin in der Mutterlauge nachgewiesen.

Rheineck hat ferner durch Kochen des Glycolurils mit Barytwasser Hydantoinsäure erhalten. Es spaltet sich dabei die Substanz in Harnstoff und Hydantoin, und das letztere nimmt zugleich 1 At. Wasser auf. Die so erhaltene Hydantoinsäure ist vollkommen mit der von mir aus Hydantoin erhaltenen identisch und jedenfalls auch mit der von Heintz aus Harnstoff und Glycocoll dargestellten. Ich hatte bei meiner Untersuchung dieser Substanzen es versäumt, die Säure im reinen Zustande darzustellen, weil meine Aufmerksamkeit auf andere Körper gerichtet war, und habe sie daher nicht im kristallisierten Zustande gesehen (Lieb. Ann. **130**, 160).

Aus diesem Grunde habe ich Herrn Herzog veranlaßt, die Hydantoinsäure einem näheren Studium zu unterwerfen und derselbe hat gefunden, daß sie sehr schön kristallisiert und in allen Punkten mit der Rheineckschen Säure übereinstimmt.

Daß dieser Chemiker bei der Analyse derselben übrigens 31,27 Proz. C anstatt 30,5 Proz. gefunden hat, liegt daran, daß das Glycoluril nicht lange genug mit Barytwasser gekocht wurde; es zeigt sich derselbe Umstand auch beim Hydantoin und rührt von etwas unzersetztem Hydantoin her, welches der Säure hartnäckig anhängt.

Für die Konstitution des Allantoins ist das Glycoluril sehr interessant, da dieser Körper unzweifelhaft ein Glycolylabkömmling des Dicyandiamidins (der zwischen Harnstoff und Cyanamid intermediären Verbindung $N_4C_2OH_6$) ist, wie auch Rheineck annimmt. Ebenso unzweifelhaft ist es aber auch, daß das Allantoin analog zusammengesetzt, also Oxyglycolyl-dicyandiamidin ist:

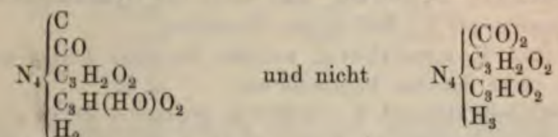


$$\text{Glycoluril } N_4\begin{cases} C \\ CO \\ C_2H_2O \\ H_4 \end{cases} \qquad \text{Allantoin } N_4\begin{cases} C \\ CO \\ C_2H(HO)O \\ H_4 \end{cases}$$

und nicht $N_4\begin{cases} (CO)_2 \\ C_2HO \\ H_5 \end{cases}$, wie ich a. a. O., S. 167 angenommen habe.

Es ist nämlich sehr viel wahrscheinlicher, daß das Natrium die

Glyoxyl- zur Glycolylgruppe reduziert, als daß es eine Harnstoffverbindung in einen Abkömmling des Dicyandiamidins verwandeln sollte. Vielleicht gehören auch die anderen Biureïde der Harnsäuregruppe in die Klasse der substituierten Dicyandiamidine, so daß z. B. Hydurilsäure die Formel



$$N_4\begin{cases} C \\ CO \\ C_3H_2O_2 \\ C_3H(HO)O_2 \\ H_2 \end{cases} \quad \text{und nicht} \quad N_4\begin{cases} (CO)_2 \\ C_3H_2O_2 \\ C_3HO_2 \\ H_3 \end{cases}$$

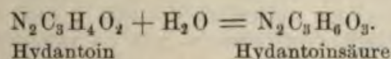
hätte. Indessen glaube ich, daß zur Beantwortung dieser Frage, die mich schon vor längerer Zeit beschäftigt hat, noch weitere Untersuchungen gehören.

---

24. Georg Herzog: Über die Hydantoinsäure.

(Berlin; Lieb. Ann. **136**, 278 [1865].)

Das Material zur Darstellung dieser Säure war das Hydantoin, welches aus Alloxansäure nach der in Lieb. Ann. **130**, 159 von Herrn Dr. Baeyer in den Untersuchungen über die Harnsäuregruppe angegebenen Methode dargestellt wurde. Aus dem gereinigten Hydantoin wurde zunächst das Baryumsalz durch längeres Kochen mit überschüssigem Barytwasser, wie es schon in der eben zitierten Abhandlung über die Harnsäuregruppe Bd. **130**, 160 geschehen, dargestellt. Die Bildung des Salzes geschieht unter Aufnahme von Wasser nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Hydantoin}}{N_2C_3H_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Hydantoinsäure}}{N_2C_3H_6O_3}.$$

Um das sehr leicht lösliche Baryumsalz aus der Lösung zu erhalten, fällt man den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, konzentriert die von dem kohlensauren Baryum befreite Lösung bis zur Sirupkonsistenz im Wasserbade und fällt dann das hydantoinsaure Baryum mit Alkohol aus. War die Lösung zu wenig konzentriert, so bekommt man das Baryumsalz nicht in zusammenballenden, weißen Flocken, sondern als schmierige Masse, welche jedoch beim Rühren mit Alkohol, nachdem die überstehende Flüssigkeit dekantiert ist, immer zäher wird und dann ebenfalls erstarrt. Das Baryumsalz wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt und die vom schwefelsauren Baryum abfiltrierte Lösung durch Konzentration auf dem Wasserbade zur Kristallisation gebracht. Die Hydantoinsäure, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, kristallisiert aus der Lösung nach dieser Darstellung derselben immer etwas gefärbt; doch wird sie durch ein- oder mehrmaliges Umkristallisieren vollständig weiß und zur Analyse rein erhalten. Ist die erste Kristallisation sehr

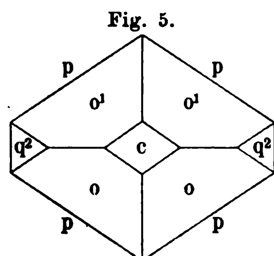
dunkel gefärbt, was zuweilen geschieht, wenn das zur Darstellung verwendete Hydantoin nicht farblos genug war, so ist es zweckmäßig, die Säure mit etwas Tierkohle zu reinigen, worauf schon die zweite Kristallisation vollständig farblos ist. Man erhält die Hydantoinsäure leicht in schönen, großen, oft $1/2$ Zoll langen Kristallen.

Herr Prof. Rammelsberg, welcher die Güte hatte, die Kristalle zu messen, teilte darüber folgendes mit:

„Rhombische Prismen p, vierflächig zugespitzt durch o und o'; die Endecken dieser Zuspitzung werden durch c, die seitlichen Ecken durch q^2 abgestumpft.

Die Kristalle sind zwei- und eingliederig. Bezeichnet man

Fig. 5.



$$o = a : b : c$$
$$o' = a' : b : c$$
$$p = a : b : \infty c$$
$$q^2 = b : 2c : \infty a$$
$$c = c : \infty a : \infty b,$$

so ist:

$$a : b : c = 0{,}662 : 1 : 1{,}535$$
$$o = 81^0\,0'$$

	Berechnet	Beobachtet
$o : o$ =	—	*121° 30′
$o' : o'$ =	—	*114° 12′
$o : o'$ =	76° 5′	—
$o : o'$ =	—	*140° 30′
(über p)		
$p : p$ =	113° 38′	113° ungefähr
$p : c$ =	97° 32′	96½—98°
$q^2 : q^2$ =	36° 30′	—
$q^2 : q^2$ =	143° 30′	143° 30′
(an der Achse b)		
$q^2 : c$ =	108° 15′	108° 30′
$o : p$ =	161° 2′	160—162°
$o' : p$ =	159° 28′	159° ungefähr

Die kleinen Kristalle sind farblos, durchsichtig, meist unsymmetrisch gebildet; die Fläche c ist sehr klein, desgleichen q^2. Letztere und die o sind glänzend, die p etwas matt, horizontal gestreift und bauchig gekrümmt.

Außerdem besitzen die Kristalle eine sehr schöne Spaltbarkeit parallel der Fläche c."

Die im Vakuum getrocknete Säure verlor bei 110° kein Wasser und gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer und mit Natronkalk folgende Zahlen:

I. 0,3162 g Substanz gaben 0,3521 g Kohlensäure und 0,1502 g Wasser, entsprechend 30,37 Proz. C und 5,27 Proz. H.

II. 0,4618 g Substanz gaben 0,5161 g Kohlensäure und 0,2147 g Wasser, entsprechend 30,48 Proz. C und 5,17 Proz. H.

III. 0,2900 g Substanz gaben 1,0885 g Platinsalmiak, entsprechend 23,51 Proz. N.

Die Formel $N_2C_3H_6O_3$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
N_2	28	23,73	—	—	23,51
C_3	36	30,50	30,37	30,48	—
H_6	6	5,09	5,27	5,17	—
O_3	48	40,68	—	—	—
		100,00			

Die Salze der Hydantoinsäure sind alle, bis auf das Silbersalz, in Wasser leicht löslich und kristallisieren nur zum Teil, die nicht kristallisierenden trocknen zu einer festen, gummiartigen Masse ein.

Im folgenden sollen einige Salze beschrieben werden.

Hydantoinsaures Kalium, $N_2C_3H_5KO_3$. — Das Salz wurde durch genaue Neutralisation einer Hydantoinsäurelösung mit kohlensaurem Kalium erhalten, eingedampft und dann über Schwefelsäure zur Kristallisation gestellt. Die so erhaltenen Kristalle waren nicht schön ausgebildet und ließen die Form nicht besonders gut erkennen. Läßt man dagegen einen Tropfen der Salzlösung unter dem Mikroskop kristallisieren, so erkennt man leicht sechsseitige Säulen und Rhomboeder. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor beim Trocknen bei 100° 0,39 Proz. Wasser und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2644 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2298 g Kohlensäure und 0,0823 g Wasser, entsprechend 23,33 Proz. C und 3,46 Proz. H.

II. 0,2957 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2467 g Kohlensäure und 0,0928 g Wasser, entsprechend 22,71 Proz. C und 3,49 Proz. H.

III. 0,3071 g Substanz gaben 0,1706 g schwefelsaures Kalium, entsprechend 24,94 Proz. K.

Die Formel $N_2C_3H_5KO_3$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
N_2	28	17,94	—	—	—
C_3	36	33,06	23,33	22,71	—
H_5	5	3,20	3,46	3,49	—
K	39,1	25,05	—	—	24,94
O_3	48	30,75	—	—	—
		100,00			

Hydantoinsaures Natrium, $N_2C_3H_5NaO_3 + 2$ aq. — Das Natriumsalz wurde auf ähnliche Weise wie das Kaliumsalz erhalten. Es kristallisierte aus der konzentrierten Lösung beim Stehen über Schwefelsäure in weißen, seideglänzenden, überaus leicht löslichen Nadeln, die beim Erwärmen im Probierrohre bei 130° kein Wasser verloren. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2350 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,1988 g Kohlensäure und 0,0929 g Wasser, entsprechend 23,07 Proz. C und 4,39 Proz. H.

II. 0,2426 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2051 g Kohlensäure und 0,0955 g Wasser, entsprechend 23,06 Proz. C und 4,38 Proz. H.

III. 0,2688 g Substanz gaben 0,1186 g schwefelsaures Natrium, entsprechend 14,29 Proz. Na.

Die Formel $N_2C_3H_5NaO_3 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
N_2	28	17,72	—	—	—
C_3	36	22,79	23,07	23,06	—
H_7	7	4,43	4,39	4,38	—
Na	23	14,55	—	—	14,29
O_4	64	40,51	—	—	—
		100,00			

Hydantoinsaures Ammonium, $N_2C_3H_5(NH_4)O_3 + 2$ aq. — Das Salz wurde durch Übersättigen einer Hydantoinsäurelösung mit Ammoniak erhalten. Beim Stehen über Schwefelsäure kristallisiert es in großen, nur an dem einen Ende ausgebildeten, augitartigen Kristallen, welche jedoch beim weiteren Stehen an der Oberfläche undurchsichtig wurden und alsdann ein weißes, porzellanartiges Aussehen annahmen, da sie, wie aus der sauren Reaktion hervorging, Ammoniak verloren hatten. Das zur Analyse verwendete Salz wurde durch Kristallisieren der konzentrierten Lösung an der Luft erhalten. Die entstandenen Kristalle wurden durch Pressen zwischen Filtrierpapier und einen halben Tag über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0,2606 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2233 g Kohlensäure und 0,1696 g Wasser, entsprechend 23,37 Proz. C und 7,23 Proz. H.

II. 0,2110 g Substanz gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,9159 g Platinsalmiak, entsprechend 27,19 Proz. N.

Die Formel $N_2C_3H_5(NH_4)O_3 + 2$ aq. verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
N_3	42	27,45	—	27,19
C_3	36	23,53	23,37	—
H_{11}	11	7,19	7,23	—
O_4	64	41,83	—	—
		100,00		

Das von Rheineck beschriebene Ammoniaksalz (Lieb. Ann. **134**. 225) konnte nicht erhalten werden; so ergab eine Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, das schon deutliche Spuren von Zersetzung zeigte und, wie aus der sauren Reaktion hervorging, einen Ammoniakverlust erlitten hatte, einen Kohlenstoffgehalt von 24,43 Proz.

und einen Wasserstoffgehalt von 7,39 Proz., während das wasserfreie Salz 26,66 Proz. C und 6,66 Proz. H verlangt.

Hydantoinsaures Anilin wurde durch Erwärmen einer wässerigen Hydantoinsäurelösung mit Anilin erhalten. Die Lösung läßt sich durch Abdampfen konzentrieren und kristallisiert über Schwefelsäure in nadelförmigen Kristallen, die beim Kristallisieren unter dem Mikroskop dem Kaliumsalz ähnliche rhomboedrische Kristalle zeigen. Das Anilinsalz ist noch viel unbeständiger als das Ammoniumsalz, da es schon beim Stehen an der Luft sehr leicht Anilin verliert, so daß keine Analyse möglich war. Beim Stehen der konzentrierten Lösung an der Luft bekommt man leicht schön ausgebildete, oft ziemlich große, gelbliche Rhomboeder; doch auch diese waren zur Analyse nicht geeignet.

Hydantoinsaures Magnesium wurde durch Lösen von Magnesia usta in Hydantoinsäure erhalten; es ist äußerst leicht löslich, wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung wie das Baryumsalz gefällt und zeigt wie dieses keine Spur von Kristallisation, indem es immer zu einer gummiartigen, durchsichtigen Masse eintrocknet.

Hydantoinsaures Baryum, welches schon oben bei der Darstellung der Hydantoinsäure beschrieben wurde, konnte auch nicht bei der Darstellung aus reiner Säure kristallisiert erhalten werden, obgleich das durch Alkohol ausgefällte Salz beim Rühren mit dem Glasstabe deutlich die kristallinische Beschaffenheit des Syrups erkennen ließ.

Hydantoinsaures Silber ist das schwer löslichste der Hydantoinsäuresalze; es kristallisiert in ganz kleinen, keine deutliche Form erkennen lassenden Blättchen, die sich am Licht sehr leicht schwärzen. Es wurde durch Lösen von kohlensaurem Silber in Hydantoinsäure und durch Wechselzersetzung des hydantoinsauren Natriums mit salpetersaurem Silber erhalten. Aus konzentriertem salpetersaurem Silber und Hydantoinsäure konnte es durch Fällen mit Alkohol nicht erhalten werden.

Hydantoinsaures Blei, $N_2C_3H_5PbO_3 + aq.$ — Es wurde durch Kochen aus Hydantoinsäurelösung mit überschüssigem kohlensaurem Blei erhalten; die abfiltrierte Lösung wurde zur Kristallisation über Schwefelsäure gestellt, wodurch weiße, seideglänzende, zu Warzen vereinigte Nädelchen entstanden, die unter dem Mikroskop ganz deutlich Kristalle erkennen ließen. In 90 proz. Alkohol ist das Bleisalz unlöslich, in kaltem Wasser leicht löslich.

Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 120° noch Wasser, und zwar ergaben sich folgende Zahlen:

1,8712 g Substanz verloren bei 120° im Trockenrohr 0,0710 g Wasser = 3,79 Proz.

Die Formel $N_2C_3H_5PbO_3 + aq.$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
1 aq.	3,91	3,79

Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,3193 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,2022 g Kohlensäure und 0,0775 g Wasser, entsprechend 17,27 Proz. C und 2,69 Proz. H.

II. 0,3016 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,1902 g Kohlensäure und 0,0721 g Wasser, entsprechend 17,20 Proz. C und 2,66 Proz. H.

III. 0,3538 g Substanz gaben 0,2380 g schwefelsaures Blei, entsprechend 45,96 Proz. Pb.

Die Formel $N_2C_3H_5PbO_3$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
N_2	28	12,70	—	—	—
C_3	36	16,33	17,27	17,20	—
H_5	5	2,27	2,69	2,66	—
Pb	103,5	46,94	—	—	45,96
O_3	48	21,77	—	—	—
		100,01			

Das Bleisalz zeigte, obgleich es durch Kochen mit überschüssigem Blei erhalten war, wie oben bemerkt worden, eine saure Reaktion, wodurch der zu hoch gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, sowie der zu niedrig gefundene Bleigehalt erklärt wird.

Hydantoinsaures Kupfer ist ein zu einer gummiartigen Masse erstarrender, hellgrüner Sirup. Das Salz wurde durch Lösen von kohlensaurem Kupfer in Hydantoinsäure erhalten.

Hydantoinsaures Mangan(oxydul) ist ein zu einer gummiartigen, farblosen Masse eintrocknender Sirup, der aus kohlensaurem Mangan und Hydantoinsäurelösung beim Kochen erhalten wurde und, auf dem Platinblech verbrannt, sehr viel Rückstand hinterließ.

Aus der vorstehenden Beschreibung der Hydantoinsäure, sowie einiger ihrer Salze, geht hervor, daß die von Rheineck in Lieb. Ann. **134**, 219 beschriebene Glycolursäure, zu deren Kenntnis ich gelangte, als ich die vorstehende Arbeit beinahe beendet hatte, identisch mit der in der oben zitierten Abhandlung über die Harnsäuregruppe zuerst beschriebenen Hydantoinsäure ist.

Schließlich sage ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. Ad. Baeyer für die gütige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen ergebensten Dank.

26a. Carl Heintzel: Über die Malonsäure.

(Berlin; Lieb. Ann. **139**, 129 [1866].)

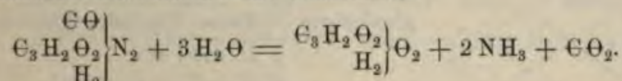
Die Malonsäure wurde bis jetzt nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. Dessaignes[1]) erhielt sie aus Äpfelsäure. Kolbe[2]) und Müller[3]) aus Cyanessigsäure und Baeyer[4]) stellte dieselbe aus dem

[1]) Lieb. Ann. **107**, 251. — [2]) Lieb. Ann. **131**, 348. — [3]) Lieb. Ann. **131**, 350. — [4]) Lieb. Ann. **130**, 143.

Malonylharnstoff, der von ihm entdeckten Barbitursäure, dar. Im vergangenen Jahre wurde durch B. Finkelstein[1]) die Identität der Dessaignes- und Kolbe-Müllerschen Malonsäure nachgewiesen; die Identität der Dessaignes- und Baeyerschen Malonsäure zu begründen, ward Zweck dieser Arbeit.

Die Barbitursäure wurde nach der von Baeyer angegebenen Methode dargestellt[2]). Harnsäure wurde durch Oxydation mit chlorsaurem Kalium und konzentrierter Salzsäure in Alloxan übergeführt und aus der Alloxanlösung durch Zinnchlorür Alloxantin gefällt. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Behandeln der Lösung mit viel kaltem Wasser wurde aus dem Alloxantin das weiße, amorphe Präzipitat dargestellt und aus diesem durch Auflösen in kochendem Wasser die Barbitursäure gewonnen.

Die Barbitursäure endlich wurde in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler mit starker Kalilauge gekocht, bis nur noch ein schwacher Geruch nach Ammoniak zu bemerken war. Sie zersetzt sich hierbei in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak:



$$\left.\begin{matrix} \mathrm{CO} \\ \mathrm{C_3H_2O_2} \\ \mathrm{H_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{N_2} + 3\,\mathrm{H_2O} = \left.\begin{matrix} \mathrm{C_3H_2O_2} \\ \mathrm{H_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{NH_3} + \mathrm{CO_2}.$$

Die durch das Kochen mit Kalilauge erhaltene rote, schwere Flüssigkeit wurde mit Essigsäure neutralisiert und mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, bis keine Ausfällung mehr erfolgte. Den weißen, voluminösen Niederschlag bringt man auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und zersetzt ihn dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrierte klare Flüssigkeit ist eine Lösung reiner Malonsäure; sie wird auf dem Wasserbade eingedampft und nach gehöriger Konzentration unter dem Exsiccator der Kristallisation überlassen.

Leider wurde trotz sorgfältigen Arbeitens nur eine verhältnismäßig geringe Menge Malonsäure erhalten; wahrscheinlich ist ein Teil der schon gebildeten Säure durch die während mehrerer Stunden unterhaltene hohe Temperatur der kochenden Kalilauge weiter in Kohlensäure und Essigsäure zerlegt worden.

Es ist sehr schwierig, gut ausgebildete Kristalle der Malonsäure zu gewinnen. Gewöhnlich erhält man Kristallrinden, aus schwachen, dachziegelförmig übereinander gelagerten Blättchen bestehend; nur selten erhält man größere isolierte Kristalle.

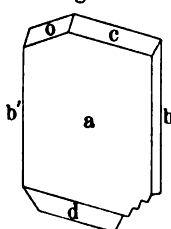
Dieselben erscheinen dann als prismatische Tafeln, an denen man die drei Prismenflächen und die zugehörige Oktaïdfläche bemerkt.

---

[1]) Lieb. Ann. **133**, 338. — [2]) Berichtigung hierzu (Lieb. Ann. **140**, 256): In meiner, Ann. **139**, publizierten Arbeit „über Malonsäure“ ist aus Versehen ein falsches Zitat aufgeführt. Die angegebene Methode, Barbitursäure darzustellen, ist nicht von Baeyer, sondern von Finck (Lieb. Ann., **132**) gefunden worden. Carl Heintzel.

Herr Professor **Rammelsberg** hatte die Güte, die von mir dargestellten Malonsäurekristalle zu messen und teilt darüber folgende approximative Werte mit:

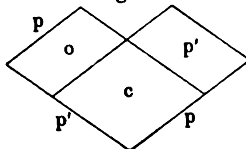
Fig. 6.



$ab' = 93^{\circ}$
$ab = 87$
$bc = 111^{1}/_{2}$
$co = 137$
$ob' = 111^{1}/_{2}$
$ca = 113^{1}/_{2}$
$cd = 72$
$ad = 140^{1}/_{2}$
$ao = 114^{1}/_{2}$

Die von **Finkelstein** dargestellten und von **Knop** gemessenen Kristalle zeigen annähernde Winkelwerte derselben Kristallform. **Knop** erkannte die Malonsäurekristalle als „triklinometrische Kombinationen von $\infty P'$, . ∞', P. oP. m, $\bar{P}'\infty$. , P.“, d. h. in **Weiß**schen Formeln ausgedrückt: als Kombinationen des eingliederigen Systems folgender Flächen:

Fig. 7.



$p : p' = 113^{\circ}$

$p = a : b : \infty c$
$p' = a : b' : \infty c$
$o = a' : b' : c$
$= c : \infty a : \infty b$

mit den Werten:

$p : c = 93^{1}/_{2}$ $p' : c = 110^{\circ}$
$c : o = 115^{1}/_{2}$
$o : p = 151.$

Bei Vergleichung der gemessenen Winkel findet man gute Übereinstimmung zwischen:

ab' und $p : c = 93$ und $93^{1}/_{2}$,
ca und $p : p' = 113^{1}/_{2}$ und 113.

Die Malonsäure (unter dem Luftpumpenexsiccator getrocknet) schmilzt bei 132°. Nach **Dessaignes** liegt ihr Schmelzpunkt bei 140°. In höherer Temperatur zersetzt sie sich, ohne Rückstand zu hinterlassen, in Essigsäure und Kohlensäure. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Eine alkoholische Lösung nimmt nach kurzer Zeit einen schwachen, aromatischen Geruch nach Malonsäureäther an.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben:

0,2275 g Malonsäure 0,0822 Wasser und 0,2888 Kohlensäure, entsprechend 4,01 Proz. H und 34,62 Proz. C.

Die Formel $\mathrm{C}_3\mathrm{H}_4\mathrm{O}_4$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden Finkelstein	Gefunden Heintzel
C_3	36	34,61	34,53	34,62
H_4	4	3,84	3,97	4,01
O_4	64	61,55	—	—
	104	100,00		

Von den Salzen der Malonsäure (welche von Finkelstein ausführlich beschrieben worden sind) habe ich nur die beiden charakteristischen, das Blei- und Baryumsalz, genauer untersucht.

Malonsaurer Baryt. — Eine wässerige Lösung von Malonsäure gibt mit Chlorbaryum versetzt keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak aber entsteht sofort eine voluminöse, der gefällten Kieselsäure ähnliche Masse von malonsaurem Baryt, die in Wasser sehr schwer löslich ist, auf Zusatz von Essigsäure sich aber leicht löst. Der gefällte malonsaure Baryt, welcher ein wasserfreies Salz zu sein scheint, ist durch Auswaschen nicht vollständig von Chlorbaryum zu befreien. Um ein reineres Präparat darzustellen, wird derselbe in viel heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich warzenförmig gruppierte, atlasglänzende Nadeln eines wasserhaltigen Barytsalzes aus. Es gelingt nicht, durch Erhitzen auf 120° das Kristallwasser zu vertreiben.

0,357 g malonsaurer Baryt gaben, durch Schwefelsäure zersetzt, 0,3238 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2127 Baryt = 59,55 Proz.

Die von Finkelstein aufgestellte Formel $Є_3H_2Ba_2Θ_4$ + aq. würde verlangen:

	Berechnet	Gefunden Finkelstein	Gefunden Heintzel
$Ba_2Θ$	59,53	59,25	59,58

Malonsaures Blei. — Basisch-essigsaures Bleioxyd gibt mit einer wässerigen Lösung von Malonsäure einen voluminösen, weißen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag von malonsaurem Blei. In Essigsäure und verdünnter Salpetersäure ist das frisch gefällte Bleisalz leicht löslich. Dasselbe wird nach einiger Zeit kristallinisch und kann durch Auswaschen mit Wasser leicht für die Analyse gereinigt werden.

0,7125 g des trockenen Salzes wurden im Porzellantiegel verbrannt, der Rückstand von Blei und Bleioxyd wurde im Wasserstoffstrom erhitzt und gab 0,4760 Blei = 0,512 79 Bleioxyd = 71,97 Proz.

Die Formel $Є_3H_2PbΘ_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden Finkelstein			Gefunden Heintzel
PbΘ	72,13	71,1	72,05	71,81	71,97

Malonsaures Silber. — In einer durch Ammoniak neutralisierten Lösung von Malonsäure entsteht durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd ein voluminöser, weißer Niederschlag. Derselbe wird nach einiger Zeit kristallinisch und erscheint dann unter dem Mikroskop als ein Aggregat kleiner, schlecht ausgebildeter Nadeln. Das malonsaure Silber ist fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Beim Kochen einer wässerigen Lösung bildet sich essigsaures Silber; beim starken Erhitzen des trockenen Salzes zersetzt es sich unter Verpuffen. Das malonsaure Silberoxyd wurde bereits von Baeyer dargestellt. Die Analyse zeigt

genaue Übereinstimmung mit der des Finkelsteinschen Salzes von der Formel $C_3H_2Ag_2O_4$:

	Gefunden Baeyer	Gefunden Finkelstein
C_3	11,5	11,4
H_2	0,9	0,6
Ag_2	67,35	67,4
O_4	—	—

Gestützt auf diese Tatsachen: die gleiche Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze, das gleiche Verhalten derselben zu Reagentien, gestützt ferner darauf, daß sowohl die von Finkelstein als auch die von mir dargestellten Kristalle der Malonsäure die Flächen desselben Systems zeigen und Übereinstimmung ihrer Winkelwerte vorhanden ist, sind wir zu dem Schluß berechtigt, daß zuvörderst die verglichenen Säuren identisch sind, daß also in weiterer Linie die Dessaignes- und Baeyersche Malonsäure identisch ist.

---

88. Zur Geschichte des Hydantoins.

(Straßburg; Ber. 8, 612 [1875].)

Herr E. Mulder hat in drei Notizen über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff[1]) die Behauptung aufgestellt, daß hierbei, entgegen meiner Angabe[2]), kein Hydantoin entsteht. Obgleich die Mitteilungen des Herrn Mulder mir in keiner Weise Veranlassung gegeben haben, an der Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen zu zweifeln, so habe ich doch die Versuche noch einmal wiederholt, um keine Unsicherheit über diesen, für die Geschichte der Harnsäureverbindungen nicht unwichtigen Punkt aufkommen zu lassen.

Meine Vorschrift zur Bereitung des Hydantoins lautet: „Man erhält das Hydantoin durch mehrstündiges Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit überschüssigem Ammoniakalkohol in einem verschlossenen Gefäße im Wasserbade. Ist alles gelöst, dampft man die gelbliche Flüssigkeit ein . . . . . .“ Herr Mulder unternimmt nun, nach dieser Vorschrift Hydantoin darzustellen, findet aber, daß sich nicht alles löst, sondern im Gegenteil ein in Alkohol unlöslicher Körper gebildet wird, der nicht aus Hydantoin besteht. Was wäre nun wohl naheliegender gewesen, als anzunehmen, daß ich bei meinen Versuchen mehr Alkohol angewendet habe? Hierin liegt in der Tat die Erklärung der Verschiedenheit unserer Resultate, wenig Alkohol gibt die Mulderschen Körper, viel dagegen Hydantoin, wie die folgende von Herrn Fuchs unternommene Wiederholung meiner früheren Versuche von neuem bewiesen hat.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1871, 693; Ber. 5, 1011; 6, 1015. — [2]) Lieb. Ann. 130, 158.

Bromacetylharnstoff wurde in Portionen von 5 g mit alkoholischem Ammoniak in verschlossenen, birnförmigen Sodawasserflaschen sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Harnstoff war dabei vollständig in Lösung gegangen, die gelbliche Flüssigkeit gab beim Eindampfen eine feste Masse, die beim Ausziehen mit kaltem Wasser Hydantoin hinterließ. Das durch Behandeln mit Tierkohle entfärbte Produkt gab bei der von Herrn Grabowski ausgeführten Analyse folgende Zahlen, welche absolut genau mit der l. c. mitgeteilten Analyse des Hydantoins, welches aus Allantoin dargestellt und nicht mit Bleioxydhydrat gereinigt war, übereinstimmen:

Die Formel $N_2C_3O_2H_4$ verlangt:

	Berechnet	Aus Allantoin	Aus Bromacetylharnstoff
C	36	35,6	35,6
H	4	4,2	4,1
N	28	27,9	27,9

Der Kohlenstoffgehalt wurde, wie man sieht, etwas niedriger, als der Berechnung entspricht, gefunden, aber genau so groß wie bei dem vor 15 Jahren aus Allantoin dargestellten Präparat. Es beruht dies auf einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung, welche sich, wie es scheint, am besten durch Behandeln mit Bleioxydhydrat (vgl. die angef. Abh.) entfernen läßt. Hierzu fehlte das Material, da die Ausbeute nur unbedeutend war, obgleich die Reaktion unter den angegebenen Verhältnissen jedes Mal gelingt. Die Vergleichung der Eigenschaften mit einem in der Sammlung befindlichen, aus Allantoin oder Alloxansäure dargestellten älteren Präparat zeigte die vollständigste Übereinstimmung. Den Schmelzpunkt des Hydantoins hatte ich l. c. auf ungefähr 206° angegeben, das alte und das neue Präparat fingen auch bei dieser Temperatur an zu erweichen, waren aber erst bei 216° vollständig geschmolzen, wobei ich dahingestellt sein lasse, ob dieses Verhalten die Folge einer Verunreinigung oder der durch die Hitze bewirkten Zersetzung des Hydantoins ist. Beim Erkalten erstarren beide Substanzen bei 200 bis 195° kristallinisch; ich hatte früher 157° angegeben, der Erstarrungspunkt ist also wohl je nach der Dauer und der Stärke der Erhitzung verschieden.

Was endlich meine Angabe über Bildung von Hydantoinsäure bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff betrifft, so lege ich selber keinen Wert darauf, weil das betreffende Produkt nicht analysiert worden ist, und es mir damals noch nicht bekannt war, daß Hydantoinsäure kristallisiert. Ebensowenig kann ich aber der entgegenstehenden Behauptung des Herrn Mulder ohne weiteres Glauben schenken.

III.

ÜBER INDIGO.

27. Mit C. A. Knop: Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus.

(Berlin; Lieb. Ann. 140, 1 [1866].)

Bei den großen Fortschritten, welche die Lehre von den aromatischen Verbindungen in der letzten Zeit gemacht hat, ist es eine auffallende Erscheinung, daß die Natur des Indigblaus noch nicht aufgeklärt ist, obgleich dieser Körper offenbar in einer sehr einfachen Beziehung zur Benzolgruppe steht. Die Vermutung, daß der Grund davon in einer eigentümlichen, noch bei keinem anderen Körper beobachteten Konstitution zu suchen sei, hat uns veranlaßt, eine Untersuchung der Abkömmlinge des Indigos zu unternehmen, von der wir hier den ersten Abschnitt mitteilen, nachdem der eine von uns schon einige vorläufige Mitteilungen über diesen Gegenstand veröffentlicht hat[1]).

Wir hoffen, daß diese Arbeit auch für den chemischen Teil der Physiologie von Nutzen sein wird, da das Indigblau wegen seines gleichzeitigen Vorkommens im Pflanzen- und Tierkörper ein geeignetes Mittel zur Vergleichung der chemischen Vorgänge in beiden Reichen darzubieten scheint.

Die Pflanzen- und die Tierwelt bieten bekanntlich die Vorgänge der Synthese und der Spaltung in umgekehrtem Verhältnis dar; bei jener überwiegt die Synthese, bei dieser die Spaltung, und demgemäß wird man sich beim Studium dieser Prozesse bald an den Pflanzen-, bald an den Tierkörper wenden. Die Form der Organismen erleichtert die Untersuchung in demselben Sinne; bei der Pflanze sind die Nahrungsmittel einfach und die Aufnahme derselben ist leicht zu verfolgen; bei dem Tiere sind es dagegen die Auswurfstoffe, für deren Entfernung durch ein besonderes System gesorgt ist. Wenn man daher die regressive Metamorphose in der Pflanze studieren will, so ist es naturgemäß, von der entsprechenden Erscheinung im Tierkörper auszugehen. Das Vorkommen des Indigos im Harne unter Umständen, welche die Einfuhr desselben durch die Nahrung ausschließen, macht es nun sehr wahrscheinlich, daß diese Substanz ein Produkt der regressiven Metamor-

[1]) Knop, Über Reduktionsprodukte des Isatins, Zeitschrift für Chemie von Beilstein und Fittig, 1865, S. 273; Journ. f. prakt. Chemie 97, 65.

phose im Tierkörper ist. Es ist daher der Gedanke sehr nahe gelegt, daß dieser Stoff auch in der Pflanze einem ähnlichen Prozesse den Ursprung verdankt und vielleicht durch die mit dem Leben verbundene Zerstörung komplizierterer Bestandteile der Zelle entsteht. Wenn dieses nachgewiesen werden könnte, so würde dadurch gewiß sehr viel Licht auf die physiologische Bedeutung aller der zahlreichen Pflanzenkörper fallen, die ähnlich wie der Indigo mit Zucker verbunden oder auch im freien Zustande vorkommen, und man würde dieselben vielleicht in zwei Gruppen teilen können: in solche, welche direkt aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak entstehen, und in solche, die erst durch Spaltung aus den komplizierteren Substanzen hervorgehen.

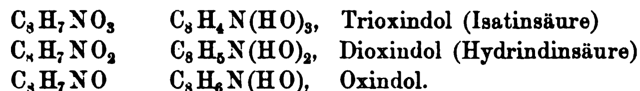
Man kennt nur zwei Derivate des Indigblaus, welche 8 At. Kohlenstoff enthalten: das Indigweiß und das Isatin. Das Indigweiß ist wegen seiner überaus leichten Zersetzbarkeit schwer zu behandeln und hat daher auch noch keine Bearbeitung gefunden, das Isatin ist dagegen der Ausgangspunkt für eine große Reihe von Untersuchungen gewesen. Man hat aus dieser Substanz eine beträchtliche Anzahl neuer Körper dargestellt, ist aber trotzdem über ihre Natur im Dunkeln geblieben weil es ohne tiefere Zersetzung nicht gelungen ist, aus derselben Abkömmlinge zu erhalten, die in einfacher Beziehung zu bekannten Stoffen stehen. So haben die Versuche, welche man angestellt hat, um das Isatin zu oxydieren, immer zu kohlenstoffärmeren Körpern geführt, man hat Nitrosalicylsäure, Anilin, Pikrinsäure aus demselben erhalten; aber alle diese Körper zeigen nur die Verwandtschaft des Isatins zur Benzolgruppe, ohne einen bestimmten Anhalt zur Feststellung seiner Konstitution zu geben. In derselben Weise schlugen die Reduktionsversuche fehl, welche Laurent und, mit unserer Arbeit gleichzeitig, Schützenberger[1]) angestellt haben, indem die von diesen Chemikern erhaltenen neuen Körper, wie das Isatyd, das Indin, Hydrindin u. a., eine noch kompliziertere Zusammensetzung besitzen wie das Isatin und also nur von dem Ziele abführen können. Bei einer neuen Untersuchung handelte es sich also darum, diese beiden Klippen zu vermeiden und sowohl die Abspaltung des Kohlenstoffs als auch die Bildung komplizierterer Produkte zu verhindern. Die Oxydation des Isatins lieferte keine Resultate, da nur harzige Körper und Spaltungsprodukte (unter anderen auch Benzoesäure beim Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure) erhalten wurden. Dagegen führte die Reduktion zum Ziele.

1. Reduktionsprodukte des Isatins und Abkömmlinge derselben durch Substitution.

Die Reduktion des Isatins liefert zwei neue Körper von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$ und C_8H_7NO. Geht man von der Isatin-

[1]) Bulletin de la société chimique à Paris, Sept. 1865, p. 170.

säure, $C_8H_7NO_3$, anstatt vom Isatin aus, so stehen diese drei Substanzen in derselben Beziehung zueinander, wie die Pyrogallussäure, die Oxyphensäure und die Phenylsäure, und man kann sie als HO-Substitutionsprodukte der Gruppe C_8H_7N betrachten, die wir Indol nennen wollen:

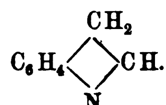


$C_8H_7NO_3$	$C_8H_4N(HO)_3$,	Trioxindol (Isatinsäure)
$C_8H_7NO_2$	$C_8H_5N(HO)_2$,	Dioxindol (Hydrindinsäure)
C_8H_7NO	$C_8H_6N(HO)$,	Oxindol.

Das chemische Verhalten dieser Substanzen stimmt vollständig damit überein, da sich das Oxindol ganz ähnlich verhält wie das Oxybenzol (Phenylsäure), da ferner das Dioxindol zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffe besitzt und sich endlich die Natur der Isatinsäure am einfachsten von dieser Zusammensetzung ableiten läßt. Damit bleiben für die drei Körper nur noch zwei Punkte zu erörtern, die Konstitution der Gruppe C_8H_7N und die Stellung des HO in derselben. Für die Konstitution des Indols können die Reaktionen einigen Aufschluß geben, bei denen Kohlenstoff abgespalten wird. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben alle drei Verbindungen Anilin, beim Behandeln des Isatins mit Salpetersäure hat man Pikrinsäure erhalten. Hieraus ergibt sich, daß die Benzolgruppe in dem Indol angenommen werden muß, und ferner, daß 1 At. Stickstoff sich in dem Benzol befindet. Läßt man die Zerstörung nicht so weit gehen und spaltet man nur 1 At. Kohlenstoff ab, so erhält man Nitrosalicylsäure oder Anthranilsäure, d. h. Benzolderivate, die durch Eintritt von einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom in die Benzolgruppe gebildet werden.

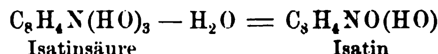
Das zweite Kohlenstoffatom kann nicht mit dem Benzol verbunden sein, weil sonst bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Art von Phtalsäure entstehen müßte. Mit dem Stickstoff kann es auch nicht in Form von Cyan zusammenhängen, da das Indol dann nichts anderes als Cyanmethylbenzol, $C_6H_4(CN)CH_3$, wäre und dieses nach dem Verhalten der Indolderivate unmöglich ist. Dagegen macht die leichte Abspaltbarkeit desselben es sehr wahrscheinlich, daß es mit dem siebenten Kohlenstoffatom verbunden ist, ähnlich wie im Äthylbenzol, welches bei der Oxydation auch sehr leicht den einen Kohlenstoff verliert. Hiernach könnte das Indol ein Äthylbenzol sein, in welchem 1 At. Stickstoff 3 At. Wasserstoff im Benzol vertritt, $C_6H_2N(C_2H_5)$. Die große Beständigkeit des Stickstoffs stimmt nun allerdings mit dieser Formel überein, aber die Oxydationsprodukte des Indols machen sie dennoch sehr unwahrscheinlich. Man sieht nämlich, daß ein solches Azoäthylbenzol bei der Oxydation erst eine entsprechende Azoalphatoluylsäure, $C_6H_2N(CH_2[CO]HO)$, und dann eine Azobenzoesäure, $C_6H_2N(COHO)$, geben müßte; die Natur des letzten Oxydationsproduktes, des Isatins, läßt sich aber trotz der übereinstimmenden Zusammensetzung nicht mit einer solchen Ansicht zusammenreimen. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß das achte Kohlenstoffatom zu gleicher Zeit mit dem

siebenten Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom verbunden ist, welches letztere dann wieder mit dem Benzol zusammenhängt. Dadurch ist dann eine geschlossene Kette gebildet, welche vom Benzol ausgeht und wieder darin endigt, und auf der einen Seite mit Kohlenstoff, auf der anderen mit Stickstoff an demselben befestigt ist. Man kann sich die Art der Verbindung auf verschiedene Weise denken; die folgende scheint uns am besten mit der Konstitution der Oxyprodukte übereinzustimmen, ohne daß wir uns jedoch mit Bestimmtheit dafür entscheiden könnten:



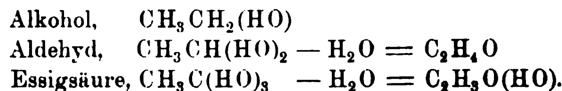
In dieser Formel ist ein Kohlenstoff vermittelst einer Verwandtschaftseinheit mit dem Benzol, vermittelst der anderen mit dem zweiten Kohlenstoff verbunden, der selbst vermittelst zweier Einheiten mit dem Stickstoff in Verbindung steht, welcher letztere endlich mit der dritten Einheit an dem Benzol haftet. Der Stickstoff ist nach dieser Gruppierung ganz und gar mit Kohlenstoff verbunden, und kann daher keine andere Verbindung eingehen, ohne daß Kohlenstoff abgelöst würde. Hiermit stimmt auch die große Beständigkeit überein, die derselbe im Isatin und den Derivaten zeigt, und der Umstand, daß es auf keine Weise gelingt, ihn anzugreifen, wenn nicht zu gleicher Zeit ein Kohlenstoff abgespalten wird, wie es bei der Bildung der Nitrosalicylsäure und der Anthranilsäure geschieht. Der Stickstoff verleugnet seine basische Natur in diesen Verbindungen übrigens nicht, da das Dioxindol und das Oxindol mit Säuren kristallisierende Verbindungen geben.

Was die Stellung der HO-Gruppen in dem Indol betrifft, so scheinen in der Isatinsäure zwei lockerer gebunden zu sein als die dritte, da Natriumamalgam die Reduktion nicht weiter wie bis zum Oxindol führt. Diese zwei locker gebundenen HO-Gruppen geben bekanntlich sehr leicht Wasser ab, indem aus der Isatinsäure Isatin entsteht:



$$\underset{\text{Isatinsäure}}{C_8H_4N(HO)_3} - H_2O = \underset{\text{Isatin}}{C_8H_4NO(HO)}$$

und verhalten sich daher wie die zwei Wasserreste im Aldehyd, Aceton und in der Säure. Man kann nämlich annehmen, daß der Aldehyd eine Dioxyverbindung ist, deren Äthyläther, das Acetal, beständig ist, die aber im freien Zustande in das Anhydrid übergeht. Die beiden HO-Gruppen stehen im Aldehyd offenbar nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung, da bei weiterer Oxydation, in der Essigsäure z. B., nur ein Kohlenstoffatom angegriffen erscheint. So erhält man für Alkohol, Aldehyd und Essigsäure folgende Formeln:

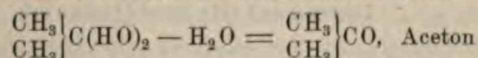


Alkohol, $CH_3CH_2(HO)$

Aldehyd, $CH_3CH(HO)_2 - H_2O = C_2H_4O$

Essigsäure, $CH_3C(HO)_3 - H_2O = C_2H_3O(HO)$.

In der Isatinsäure hat man nun wie in der Essigsäure 3 HO, welche ebenfalls unter Isatinbildung Wasser verlieren, dieselben können aber nicht mit einem Atom Kohlenstoff verbunden sein, weil bei einer geschlossenen Kette kein C mit 3 H in Verbindung stehen kann. Da andererseits aber so leicht Anhydridbildung erfolgt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß 2 HO ähnlich wie im Aldehyd oder im Aceton mit einem C verbunden sind und unter Wasseraustritt eine acetonartige Gruppe geben, während das dritte HO sich an einer anderen Stelle befindet:



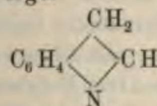


Das Paar (HO) kann ferner nicht im Benzol enthalten sein, da die Oxyderivate desselben keine Neigung zur Anhydridbildung besitzen, und man daher mit Kekulé die Wasserstoffatome in demselben einzeln mit Kohlenstoff verbunden annimmt. Diese Wasserreste müssen sich also in Verbindung mit einem abspaltbaren Kohlenstoffatome befinden.

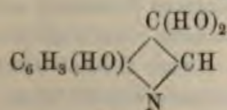
Reduziert man das Isatin, so geht dasselbe vor sich wie bei der Überführung des Acetons in den Acetonalkohol:

Acetonalkohol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH(HO)$ Dioxindol, $C_7H_4N(HO)\}CH(HO)$

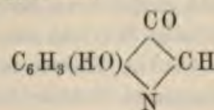
und man bekommt die Dioxysubstanz (Hydrindinsäure), aus der endlich durch weitere Reduktion noch ein HO entfernt werden kann. Die Stellung des im Oxindol befindlichen letzten Wasserrestes kann noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, indessen macht die Bildung von Salzen es wahrscheinlich, daß sich derselbe im Benzol befindet. Hiernach kann man für Isatinsäure, Isatin, Dioxindol und Oxindol folgende Formeln aufstellen, wenn man die oben besprochene Konstitution des Indols zugrunde legt:



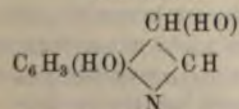
Hypothetische Gruppe Indol



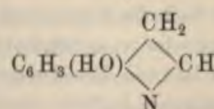
Isatinsäure



Isatin



Dioxindol (Hydrindinsäure)



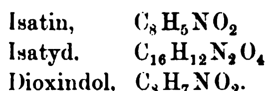
Oxindol

Gegen Chlor und Brom verhalten sich die Indolverbindungen wie das Isatin und geben Substitutionsverbindungen, mit salpetriger Säure

gibt das Dioxindol und das Oxindol merkwürdigerweise Nitrosoderivate, die sich voneinander durchaus verschieden verhalten. Die Oxindole geben unter Wasseraustritt sehr leicht kompliziertere Verbindungen, zu denen das Isatyd, das Indin, Hydrindin, Isatan usw. gehören, und deren Bildung das Studium der einfachen Abkömmlinge des Isatins wesentlich erschwert. Wir werden diese Kondensationsprodukte in einer späteren Mitteilung besprechen.

Dioxindol (Hydrindinsäure).

Isatin (Anhydrid des Trioxindols) wird bekanntlich in saurer Lösung leicht zu Isatyd reduziert. Behandelt man dieses Isatyd dann mit Natriumamalgam, so wird es weiter in Dioxindol übergeführt und dieses kann durch Oxydation wieder zu Isatyd und Isatin zurückgeführt werden. Hiernach erscheint das Isatyd als ein intermediärer Körper zwischen Di- und Trioxindol, eine Art von Alloxantin:



Isatin, $C_8H_5NO_2$
Isatyd. $C_{16}H_{12}N_2O_4$
Dioxindol, $C_8H_7NO_2$.

In alkalischer Lösung wird das Trioxindol sogleich in Dioxindol übergeführt, so daß Natriumamalgam, mit Isatin zusammengebracht, direkt Dioxindol liefert, ohne Bildung von Isatyd. Man verfährt am besten so, daß man Isatin mit Wasser übergießt und allmählich mit Vermeidung von Erwärmung hartes, fünfprozentiges Natriumamalgam, in Stücken zusetzt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelviolett, dann braun und endlich, wenn die Operation beendigt ist, bei einer Menge von 50 g Isatin ungefähr nach ein bis zwei Tagen, schmutziggelb. Bei starker Konzentration scheidet sich das Natronsalz des Dioxindols schon in kurzer Zeit in farblosen, kleinen Würfeln ab und gegen Ende der Operation in warzenförmigen Krusten. Die ganze Masse wird dann in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und mit Chlorbaryum gefällt. Das Barytsalz fällt aus konzentrierten Lösungen als gelblichweiße Schüppchen und bei heftigem Umrühren oft als Kristallmehl plötzlich zu Boden; aus verdünnteren Lösungen schießt es in ausgebildeten Würfeln an. Das ausgewaschene Salz wird endlich mit ungefähr 16 Tln. Wasser und der nötigen Menge Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefäße einige Zeit digeriert, zuerst öfter umgeschüttelt und dann ruhig stehen gelassen. Es kristallisiert dann ein beträchtlicher Teil des Dioxindols in großen, schwach bräunlich gefärbten Kristallen aus, die vom schwefelsauren Baryt leicht durch Schlämmen befreit werden können. Die Mutterlauge wird durch Barytwasser genau von aller Schwefelsäure befreit, im Vakuumapparat bei 40 bis 50° C auf den vierten Teil eingekocht und wieder in einem verschlossenen Gefäße zum Kristallisieren hingestellt. Die letzte Mutterlauge kann dann noch weiter im Vakuumapparate konzentriert werden. Bei dem Eindampfen

des Dioxindols muß sorgfältig die Luft abgehalten werden, da dasselbe in Lösung sich schon in der Kälte und beim Erwärmen sehr leicht zu Isatyd oxydiert. Bei Verarbeitung kleinerer Mengen genügt die Anwendung einer Luftpumpe; man nimmt dann aber zweckmäßig die Zersetzung des Barytsalzes in etwas konzentrierterer Lösung und bei gelinder Wärme vor, so daß beim Erkalten schon ein Teil Dioxindol auskristallisiert.

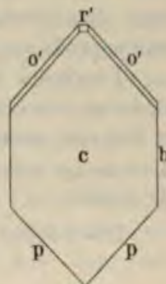
Das Dioxindol kristallisiert in nadelförmigen, in Gruppen zusammenhängenden Kristallen, bei mäßiger Konzentration der Lauge aber und Ruhe in ziemlich großen, gelblichen, durchsichtigen, rhombischen Prismen. Herr Prof. Rammelsberg hat die Güte gehabt, die Kristalle letzterer Form zu bestimmen.

„Die gelblichen, durchsichtigen Kristalle erscheinen als rhombische Prismen p mit Winkeln von 78° 40′ und 101° 20′, von denen die stumpfen durch die Fläche b gerade abgestumpft sind, die mit p 129° 20′ macht und durch deren Vorherrschen die Kristalle oft tafelartig sind. Bloß diese Flächen sind glänzend und zu Messungen geeignet. Die Endigung bildet eine matte, oft vertiefte Endfläche c, welche gegen beide p gleich geneigt zu sein scheint, etwa unter 117° (und 63°), während der Winkel bc wahrscheinlich gleich 90° ist. Die scharfen Kanten pc sind ganz schmal durch o' und die hintere (spitze) Ecke ppc durch eine kleine Fläche r' abgestumpft, wobei

$$o' : p = 150 \text{ bis } 154^0$$
$$c : r' \text{ nahe } = 90^0$$

ist. Diese letzteren Flächen lassen keine genauen Messungen zu. Die Kristalle scheinen demnach zwei- und eingliederig zu sein, und es würde $a : b = 1{,}012 : 1$ sein.“

Fig. 8.



Das Dioxindol, aus heißem Alkohol umkristallisiert, wird in blendend weißen, durchsichtigen Kristallen erhalten. Dieselben sind an der Luft beständig, in 12 Tln. kalten, 6 Tln. kochenden Wassers, 15 Tln. kalten und 10 Tln. kochenden, absoluten Alkohols, sowie in einem Gemische von Alkohol und Äther löslich. Bis 130° C lassen sie sich unverändert erhitzen, über diese Temperatur hinaus beginnt allmähliche Zersetzung; bei 150° C war jedoch noch kein Wasser fortgegangen. Bei 180° C schmelzen sie zu einer violetten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Kristallmasse erstarrt, die schwer, aber vollständig in Wasser löslich ist. Bei 195° C setzen sich im Röhrchen Anilintröpfchen an und das Ganze ist zu einer rosenroten, amorphen Masse umgewandelt. Auf Platinblech erhitzt, verbrennen die Kristalle mit rußender Flamme unter Geruch nach Anilin.

Dioxindol und seine Salze verbrennen sehr schwer; die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen sind mit chromsaurem Blei und Sauerstoffgas

ausgeführt, die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk und Glühen des Platinsalmiaks.

I. 0,2310 g Substanz gaben 0,5460 Kohlensäure und 0,1065 Wasser, entsprechend 64,44 Proz. C und 5,07 Proz. H.

II. 0,1870 g Substanz gaben 0,4410 Kohlensäure und 0,0812 Wasser, entsprechend 64,43 Proz. C und 4,82 Proz. H.

III. 0,4095 g Substanz gaben 0,9672 Kohlensäure und 0,1776 Wasser, entsprechend 64,41 Proz. C und 4,81 Proz. H.

IV. 0,2377 g Substanz gaben 0,0155 Pt, entsprechend 0,0219 Stickstoff oder 9,23 Proz. N.

Die Formel $C_8H_7NO_2$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
8 C	96	64,43	64,44	64,43	64,41	—
7 H	7	4,71	5,07	4,82	4,81	—
N	14	9,39	—	—	—	9,23
2 O	32	21,47	—	—	—	—
	149	100,00				

Die wässerige Lösung des Dioxindols, anfangs klar und von hellgelber Farbe, oxydiert sich sehr bald bei Luftzutritt an ihrer Oberfläche zu einer rosenroten, immer dunkler werdenden Flüssigkeit; beim Erhitzen ist dieselbe sehr bald in der ganzen Masse tief rot gefärbt und nach dem Abdampfen findet man im Rückstande Isatin und Kondensationsprodukte.

Dioxindol löst sich in Salzsäure und gibt mit derselben eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$, HCl, welche in großen, zu Krusten vereinigten Warzen kristallisiert.

I. 0,6210 g Substanz gaben 0,4550 Chlorsilber, entsprechend 18,63 Proz. HCl.
II. 0,2860 g „ „ 0,2300 „ „ 20,45 „ HCl.

Die Formel $C_8H_7NO_2$, HCl verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
8 C	96	—	—	—
7 H	7	—	—	—
N	14	—	—	—
2 O	32	—	—	—
HCl	36,5	19,6	18,63	20,45
	185,5			

Die wässerige Lösung, im Wasserbade bis zum Sirup eingedampft, erstarrt zu Kristallen der Verbindung; bei weiterem Eindampfen verwandelt sich die größte Menge durch Oxydation in Isatyd.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Dioxindol ebenfalls und färbt sich damit violett; auf Zusatz von Wasser fallen weiße Flocken, die zu einer strahlig-kristallinischen Masse eintrocknen, welche die Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$. SH_2O_4. H_2O besitzt.

I. 0,1921 g Substanz ergaben 0,1925 schwefelsaures Baryum, entsprechend 37,05 Proz. SH_2O_4.

II. 0,2662 g Substanz ergaben 0,2684 schwefelsaures Baryum, entsprechend 37,19 Proz. SH_2O_4.

Die Formel $C_8H_7NO_2$, $SH_2O_4 + H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
8 C	96	—	—	—
7 H	7	—	—	—
N	14	—	—	—
2 O	32	—	—	—
SH_2O_4	98	36,98	37,05	37,19
H_2O	18	—	—	—
	265			

Wirft man einen Kristall Dioxindol in Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht, so tritt bei gelindem Erwärmen eine sehr heftige Reaktion ein; auf Zusatz von Wasser scheiden sich rötliche Öltröpfchen ab, die nach Nitrobenzol oder Bittermandelöl riechen. Erwärmt man feuchtes Dioxindolsilber bei 60° C, so scheiden sich auf der Oberfläche Tropfen von Bittermandelöl ab, indem das Silber reduziert wird. Auch salpetersaures Silberoxyd wird von Dioxindol reduziert; in der Flüssigkeit findet sich Isatin. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung des Dioxindols sofort violett und gibt beim Kochen derselben einen violetten Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist.

Das Dioxindol enthält zwei Wasserreste und kann demnach auch zwei Metall aufnehmen; indessen wird für gewöhnlich mit Ausnahme des Bleisalzes nur ein Wasserstoff vertreten. Daß dem wirklich so ist, zeigt das Nitrososubstitutionsprodukt desselben, welches eine wohlcharakterisierte zweibasische Säure ist. Die Salze der Alkalien sind in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, die der Erden schwer und die der Metalle unlöslich. Getrocknet sind sie an der Luft beständig, im feuchten Zustande oxydieren sich die meisten leicht und geben mit alkoholischem Ammoniak dieselbe violette Färbung wie das freie Dioxindol.

Dioxindolnatron bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der Salze. Das bei der Reduktion des Isatins erhaltene rohe Salz wird durch Umkristallisieren gereinigt oder durch Äther und Alkohol aus der konzentrierten Lösung gefällt, wobei es sich in silberglänzenden Schüppchen abscheidet. In Wasser ist es sehr leicht, in konzentrierter Natronlauge schwerer löslich; bei 110° C verliert es kein Wasser, zersetzt sich schon bei 120° C und gibt bei weiterem Erhitzen in viel höherem Grade wie die übrigen Salze ein weißes, der Benzoesäure ähnliches Sublimat.

I. 0,4040 g Substanz gaben 0,6864 Kohlensäure und 0,1775 Wasser, entsprechend 46,32 Proz. C und 4,88 Proz. H.

II. 0,4898 g gaben, mit Schwefelsäure erhitzt, 0,1755 SNa_2O_4, entsprechend 11,03 Proz. Na.

Die Formel $C_8H_6NaNO_2 + 2H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
8 C	96	46,37	46,32	—
10 H	10	4,83	4,88	—
Na	23	11,11	—	11,03
N	14	—	—	—
4 O	64	—	—	—
	207			

Das Ammoniaksalz konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht dargestellt werden. Die Kali-, Magnesia- und Kalksalze kristallisieren gut und sind schwerer löslich wie das Natronsalz.

Dioxindolbaryt wird aus dem Natronsalze dargestellt, wie schon oben angegeben. Er bildet kleine, weiße, würfelförmige Kristalle, welche in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich sind, bei 130° C kein Wasser verlieren, sich aber schön gelblich färben und weiter erhitzt Anilin und ein weißes, kristallinisches Sublimat in Nadeln geben. Das Salz enthält zwei Kristallwasser, die unter Zersetzung des Salzes erst bei 160° C fortgehen.

I. 0,3456 g Substanz gaben 0,4792 Kohlensäure und 0,1186 Wasser, entsprechend 37,81 Proz. C und 3,81 Proz. H.

II. 0,1997 g Substanz gaben 0,2820 Kohlensäure und 0,0725 Wasser, entsprechend 38,5 Proz. C und 4,0 Proz. H.

III. 0,3597 g Substanz gaben 0,1673 $SBa''O_4$, entsprechend 0,0992 Ba.

IV. 0,2947 g „ „ 0,135 $SBa''O_4$, „ 0,0790 Ba.

Die Formel $C_{16}H_{12}Ba''N_2O_4 + 4\,H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
16 C	192	38,0	37,81	38,5	—	—
20 H	20	3,96	3,81	4,0	—	—
Ba''	137	27,14	—	—	27,58	26,9
2 N	28	—	—	—	—	—
8 O	128	—	—	—	—	—
	505					

Dioxindolkupfer wird erhalten durch Vermischen einer Lösung des Natronsalzes mit essigsaurem Kupfer; unter dem Exsiccator scheiden sich regelmäßige Rhomboeder von blauer Farbe ab, die an der Luft beständig, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind. Das Salz gab bei der Analyse Zahlen, welche in der Mitte stehen zwischen ein und zwei Metall, und ist daher entweder ein Gemenge eines ein- und eines zweibasischen Salzes gewesen, oder ein Doppelsalz.

Dioxindolsilber erhält man durch Zusatz von Ammoniak zu einer mit salpetersaurem Silberoxyd gemischten Lösung des Natronsalzes. Es fällt als weißer, kristallinischer Niederschlag, der im Lichte und durch Wärme sehr leicht veränderlich ist. Das Salz enthält kein Kristallwasser und nur 1 Silber.

I. 0,7438 g Substanz gaben durch Glühen 0,3120 Silber.

II. 0,2403 „ „ „ „ „ 0,1014 „

Die Formel $C_8H_6AgNO_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Ag	42,18	41,96	42,19

Es scheint auch ein ähnliches Doppelsalz wie beim Kupfer zu existieren, welches in zwei Säuren drei Silber enthält. Ein Salz von dieser Zusammensetzung wurde wiederholt erhalten durch Vermischen einer Dioxindollösung mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak und Fällen mit Alkokol. Es schied sich als gelblich-weißer, kristallinischer Niederschlag ab, oder in gelblichen Flocken, die beim Schütteln zusammenballen. Dieses Salz färbt sich am Lichte nur sehr langsam, während es in der Wärme im feuchten Zustande eben so unbeständig ist wie das vorige. Es enthält $5H_2O$ Kristallwasser.

I. 0,3722 g Substanz gaben 0,3656 Kohlensäure und 0,0980 Wasser, entsprechend 27,08 Proz. C und 2,92 Proz. H.

II. 0,2223 g Substanz gaben 0,1351 AgCl, entsprechend 0,10167 Ag.

III. 0,4963 „ „ „ 0,3036 „ „ 0,2284 „

IV. 0,3468 „ „ „ 0,2090 „ „ 0,1572 „

Die Formel $C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	II	III	IV
16 C	192	27,08	27,08	—	—	—
21 H	21	2,97	2,92	—	—	—
3 Ag	324	45,69	—	45,73	46,02	45,32
2 N	28	—	—	—	—	—
9 O	144	—	—	—	—	—
	709					

Dioxindolblei fällt beim Vermischen einer Lösung der Säure oder des Natronsalzes mit basisch-essigsaurem Blei als weißer Niederschlag, der aus kleinen, prismatischen Kristallen besteht. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wird derselbe schnell getrocknet und neben Schwefelsäure und einem Gemenge von Kalk und Eisenvitriol in das Vakuum gebracht. Ohne diese Vorsicht erhält man das Salz rötlich oder gefärbt. Schon bei 90° C wird das Bleisalz braun, verliert aber bei 130° C noch kein Wasser; es enthält zwei Kristallwasser.

I. 0,3115 g Substanz gaben 0,2795 Kohlensäure und 0,0678 Wasser, entsprechend 24,46 Proz. C und 2,41 Proz. H.

II. 0,6895 g Substanz gaben 0,5365 $SPb''O_4$, entsprechend 0,3664 Pb.

Die Formel $C_8H_5Pb''NO_2 + 2H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	II
8 C	96	24,61	24,46	—
9 H	9	2,30	2,41	—
Pb''	207	53,08	—	53,14
N	14	—	—	—
4 O	64	—	—	—
	390			

Dieses Salz enthält also zwei Metall auf das Dioxindol.

Im Dioxindol lassen sich wie beim Isatin ein und zwei Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzen. Leitet man in eine kalte gesättigte Lösung desselben einen sehr langsamen Chlorstrom, so scheiden sich schon nach den ersten Blasen gelbliche, nadelförmige Kristalle aus, welche aus Chlordioxindol bestehen und der Zusammensetzung $C_8H_6ClNO_2$ entsprechen.

I. 0,2320 g Substanz gaben 0,4527 Kohlensäure und 0,0671 Wasser, entsprechend 53,21 Proz. C und 3,21 Proz. H.

II. 0,2372 g Substanz gaben 0,4541 Kohlensäure und 0,0669 Wasser, entsprechend 52,20 Proz. C und 3,13 Proz. H.

III. 0,1870 g Substanz gaben 0,1490 Chlorsilber, entsprechend 19,71 Proz. Cl.

Die Formel $C_8H_6ClNO_2$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
8 C	96	52,31	53,21	52,20	—
6 H	6	3,10	3,21	3,13	—
Cl	35,5	19,34	—	—	19,71
N	14	—	—	—	—
2 O	32	—	—	—	—
	183,5				

Die Substanz ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich wie das Dioxindol, färbt sich bei 80° C bräunlich und sublimiert, weiter erhitzt, unter Bildung gelber, stechender Dämpfe.

Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors auf die ursprünglich genommene Dioxindollösung fallen schmutziggrün aussehende, undurchsichtige Schüppchen, welche aus Bichlordioxindol von der Formel $C_8H_5Cl_2NO_2$ bestehen.

0,2260 g Substanz gaben 0,3023 Chlorsilber, entsprechend 33,09 Proz. Cl.

Die Formel $C_8H_5Cl_2NO_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Cl	32,56	33,09

Die Substanz ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich und fängt schon bei 75° C an, sich zu zersetzen.

Bei der Einwirkung des Broms auf eine wässerige, gesättigte Dioxindollösung findet, wenn Brom im Überschusse zugesetzt wird, zuerst die Bildung und Abscheidung rötlichgelber Blättchen von Bibromdioxindol statt, während aus der abfiltrierten Mutterlauge nach einiger Zeit Kristalle der Verbindung mit 1 Brom anschießen.

0,2970 g Substanz gaben 0,3614 Bromsilber, entsprechend 51,78 Proz. Br.

Die Formel $C_8H_5Br_2NO_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Br	52,11	51,78

Die Substanz ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich; Kalilauge löst sie zu einer dunkelroten Flüssigkeit, aus welcher Salz-

säure sie unverändert wieder fällt. Sie bräunt sich bei 115° C, schmilzt bei 170° C und sublimiert in dunkelroten, prismatischen Nadeln.

Bromdioxindol erhält man, wie oben angegeben, aus der Mutterlauge des Bibromdioxindols oder durch Zusatz von Bromwasser zu einer Dioxindollösung. Aus verdünnten Lösungen und in Ruhe schießen prächtige, schwach hellgelbe, prismatische Nadeln an, welche zu sternförmigen Kristallgruppen vereinigt sind.

I. 0,2360 g Substanz gaben 0,3686 Kohlensäure und 0,0531 Wasser, entsprechend 42,59 Proz. C und 2,50 Proz. H.

II. 0,2630 g Substanz gaben 0,2114 Bromsilber, entsprechend 34,86 Proz. Br.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
8 C	96	42,10	42,59	—
6 H	6	2,63	2,50	—
Br	80	35,08	—	34,86
N	14	—	—	—
2 O	32	—	—	—
	228			

Das Bromdioxindol ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, färbt sich bei 130° C violett, schmilzt bei 165° C zu einer violetten Flüssigkeit, die strahlenförmig beim Erkalten erstarrt und sublimiert bei 180° C in gelblichweißen Flittern.

Die Chlorderivate des Dioxindols sind wahrscheinlich identisch mit den β-Chlor- und β-Bichlorisatinsäuren von Erdmann, welche derselbe aus Chlorisatyd durch Behandlung mit Kali darstellte. Wir haben oben den Übergang des Isatyds in Dioxindol durch Einwirkung von Kali erwähnt und es unterliegt keinem Zweifel, daß aus einem Chlor- und Bichlorisatyd auf gleichem Wege auch Chlor- und Bichlordioxindol entstehen können.

Nitrosodioxindol.

Dioxindol wird von Salpetersäure leichter angegriffen wie Isatin und liefert dabei verschiedene Zersetzungsprodukte, welche durch Spaltung entstehen. Auch in alkoholischer Lösung wird das Dioxindol von salpetriger Säure angegriffen und gibt je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Produkte. Läßt man die salpetrige Säure längere Zeit einwirken, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ein Öl ab, welches mit Wasserdämpfen flüchtig und nichts anderes als Benzoeäther ist. Auch aus dem Isatin bekommt man unter diesen Umständen Benzoeäther, aber nur in geringer Menge, und es steht diese Reaktion offenbar in einem nahen Zusammenhange mit der Bildung des Bittermandelöls beim Erwärmen des feuchten Dioxindolsilbers. Die weiteren Zersetzungsprodukte bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf alkoholische Dioxindollösung haben wir nicht verfolgt, sondern uns vorläufig begnügt, das erste Produkt der Einwirkung, welches die Gruppe

des Dioxindols noch unverändert enthält, das Nitrosodioxindol, genauer zu studieren. Das Nitrosodioxindol bildet sich immer zuerst bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die alkoholische Lösung; es wird aber sowohl von einem Überschusse von salpetriger Säure als auch durch längeres Verweilen in der Flüssigkeit wieder zerstört und es gehört daher zu seiner Darstellung einige Vorsicht. Man verfährt am besten so, daß man zehn Teile absoluten Alkohol mit salpetriger Säure sättigt und dann die Lösung von einem Teile Dioxindol in möglichst wenig Alkohol hinzusetzt. Darauf fügt man fünf Teile kohlensaures Kali, mit absolutem Alkohol feingerieben, hinzu und schüttelt nun, bis sich die Masse unter schwachem Erwärmen rot färbt. Bisweilen ist es nötig, die Reaktion durch gelindes Erwärmen zu unterstützen, bisweilen ist die Reaktion auch zu weit gegangen und es bleibt dann das kohlensaure Kali gelb, ohne sich rot zu färben. Wenn die Masse wieder erkaltet ist, wäscht man sie mit absolutem Alkohol aus, verjagt aus dem Pulver allen Alkohol durch Abdampfen, löst in Wasser und fällt mit Salzsäure das Nitrosodioxindol aus. Durch mehrmaliges Lösen in Kalilauge, Behandeln mit Tierkohle und Fällen mit Salzsäure läßt es sich sehr leicht rein erhalten. Weniger zweckmäßig ist es, dasselbe durch Umkristallisieren zu reinigen, da dieses mit beträchtlichem Verluste verbunden ist. Das aus dem Kalisalze durch Salzsäure gefällte Nitrosodioxindol ist ein gelbliches, kristallinisches Pulver oder auch eine filzige Masse von Nadeln. Aus Wasser, in welchem es schwer löslich ist, umkristallisiert, wird es in gelben, moosartigen, gekrümmten Nadeln, welche sehr spröde sind, erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt sehr hoch, zwischen 300 und 310° C. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit wieder kristallinisch und sublimiert bei stärkerem Erhitzen bei 340° C in weißen Nadeln.

Das Nitrosodioxindol gibt mit alkoholischem Ammoniak gekocht nicht die charakteristische violettrote Reaktion wie das Dioxindol.

Bei der Analyse gaben die in vacuo über Schwefelsäure getrockneten Kristalle verschiedener Bereitung folgende Zahlen:

I. 0,2344 g Substanz gaben, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0,4620 Kohlensäure, entsprechend 53,75 Proz. C und 0,0780 Wasser, entsprechend 3,70 Proz. H.

II. 0,3594 g Substanz gaben, mit chromsaurem Blei, vorgelegtem Kupfer und nachherigem Darüberleiten von Sauerstoffgas verbrannt, 0,7140 Kohlensäure, entsprechend 54,18 Proz. C und 0,1162 Wasser, entsprechend 3,59 Proz. H.

III. 0,2989 g Substanz gaben, wie Nr. II verbrannt, 0,5946 Kohlensäure, entsprechend 54,25 Proz. C und 0,0960 Wasser, entsprechend 3,57 Proz. H.

IV. 0,4969 g Substanz gaben 69 ccm Stickstoff bei 12° C und 756,61 mm Druck, entsprechend 16,4 Proz. N.

Die Formel $C_8H_6(NO)NO_2$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
8 C	96	53,93	53,75	54,18	54,25	—
6 H	6	3,37	3,70	3,59	3,57	—
2 N	28	15,73	—	—	—	16,4
3 O	48	26,97	—	—	—	—
	178	100,00				

Die Substanz zur Analyse I war viermal aus Kalilauge ausgefällt, die zur Analyse II viermal aus dem Kaliumsalz gefällt, dann in das Ammoniaksalz verwandelt, aus diesem ausgefällt und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Die Substanz zur Analyse III und IV war zweimal aus dem Kaliumsalz gefällt und aus Wasser umkristallisiert.

Die Stickstoffbestimmung ließ sich durch Verbrennen der Substanz mit Natronkalk nicht ausführen.

Eine eigentümliche Erscheinung ist es, daß sich das Nitrososubstitutionsprodukt mit so außerordentlicher Leichtigkeit und auch, wenn die Operation gut geleitet ist, ohne Nebenprodukte bildet, während das Nitroprodukt durch weiteres Behandeln des ersteren mit salpetriger Säure nicht erhalten werden konnte. Wir werden dasselbe Verhalten auch beim Oxindol wieder finden. Beim Isatin dagegen werden auf diese Weise weder Nitroso- noch Nitrosubstitutionsprodukte erhalten, sondern nur Spaltungs- und Kondensationsprodukte.

Durch den Eintritt der Nitrosogruppe wird die Ersetzung der beiden Wasserstoffatome der HO durch Metalle erleichtert, so daß das Nitrosodioxindol sich wie eine zweibasische Säure verhält.

Nitrosodioxindolammoniak wird durch Lösen des Nitrosodioxindols in sehr verdünntem Ammoniak erhalten und scheidet sich beim Eindampfen und Stehenlassen in weißen, seideglänzenden Blättern ab. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, enthält $^1/_2$ H_2O Kristallwasser und verliert beim Erhitzen auf 70° C schon Ammoniak. Das Salz mit zwei Ammoniak scheint nicht zu existieren.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,2855 g Substanz 0,4939 Kohlensäure, entsprechend 47,18 Proz. C und 0,1256 Wasser, entsprechend 4,85 Proz. H.

II. 0,3100 g Substanz 0,5334 Kohlensäure, entsprechend 46,92 Proz. C und 0,1380 Wasser, entsprechend 4,94 Proz. H.

Die Formel $C_8H_5(NH_4)(NO)NO_2 + {}^1/_2 H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
8 C	96	47,06	47,18	46,92
10 H	10	4,90	4,85	4,94
3 N	42	20,59	—	—
$3^1/_2$ O	56	27,45	—	—
	204	100,00		

13*

Nitrosodioxindolbaryt wird durch Fällen der wässerigen Nitrosodioxindollösung mit Chlorbaryum als weißer, aus mikroskopischen Rhomben bestehender Niederschlag erhalten. In kochendem Wasser ist er löslich.

0,3870 g Substanz gaben 0,3179 kohlensauren Baryt, entsprechend 43,78 Proz. Ba.

Die Formel $C_8H_4Ba''(NO)NO_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ba	43,77	43,78

Nitrosodioxindolsilber bildet sich durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als gelblich-weißer Niederschlag.

0,5181 g Substanz gaben 0,3330 Silber, entsprechend 64,27 Proz. Ag.

Die Formel $C_8H_4Ag_2(NO)NO_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	64,22	64,27

Bromnitrosodioxindol.

Bromwasser verursacht in der wässerigen Lösung des Nitrosodioxindols einen Niederschlag von dem Bromsubstitutionsprodukt. Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter dagegen in Alkohol, aus dem es in farblosen, glänzenden, büschelförmig gruppierten, prismatischen Nadeln kristallisiert. In Kalilauge gelöst, wird es durch Salzsäure in weißen Flocken aus derselben gefällt. Kochende Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. wirkt nicht darauf ein; rauchende Salpetersäure löst es ohne besondere Reaktion. Konzentrierte Schwefelsäure löst es, ohne sich zu färben, Wasser fällt daraus weiße Flocken. In Salzsäure ist es unlöslich; alkoholisches Ammoniak gibt beim Kochen keine violette Färbung. Bei 275° C schmilzt es zu einer braunen Masse, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Weiter erhitzt, sublimiert es in weißen Blättchen. Es enthält $3\,H_2O$, welche bei 140° C entweichen.

I. 0,4216 g Substanz verloren bei 140° C 0,0576 Wasser, entsprechend 13,66 Proz.

II. 0,2306 g Substanz gaben 0,2094 Kohlensäure, entsprechend 24,76 Proz. C und 0,0617 Wasser, entsprechend 2,97 Proz. H.

III. 0,1480 g Substanz, mit Kalk verbrannt, gaben 0,0027 Silber und 0,1360 Bromsilber, entsprechend 40,45 Proz. Br.

IV. 0,2595 g Substanz, mit Natrium reduziert, gaben 0,0020 Silber und 0,2375 Bromsilber, entsprechend 39,50 Proz. Br.

V. 0,2615 g Substanz, mit Kalk verbrannt, gaben 0,0122 Silber und 0,2293 Bromsilber, entsprechend 40,76 Proz. Br.

VI. 0,2279 g Substanz, mit Natrium reduziert, gaben 0,0279 Silber und 0,1712 Bromsilber, entsprechend 41,00 Proz. Br.

Die Formel $C_8H_4Br_2(NO)NO_2 + 3\,H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden					
			I	II	III	IV	V	VI
$3 H_2O$	—	13,84	13,66	—	—	—	—	—
8 C	96	24,61	—	24,76	—	—	—	—
10 H	10	2,56	—	2,97	—	—	—	—
2 Br	160	41,00	—	—	40,45	39,50	40,76	41,00
2 N	28	—	—	—	—	—	—	—
6 O	96	—	—	—	—	—	—	—
	390							

Die bei 150° C getrocknete Substanz ergab:

VII. 0,3400 g Substanz gaben 0,3490 Kohlensäure, entsprechend 27,99 Proz. C und 0,0428 Wasser, entsprechend 1,40 Proz. H.

VIII. 0,2860 g Substanz gaben, mit Kalk verbrannt, 0,0027 Silber und 0,3139 Bromsilber, entsprechend 47,43 Proz. Br.

Die Formel $C_8H_4Br_2(NO)NO_2$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			VII	VIII
8 C	96	28,57	27,99	—
4 H	4	1,19	1,40	—
2 Br	160	47,61	—	47,43
2 N	28	—	—	—
3 O	48	—	—	—
	336			

Azodioxindol.

Nitrosodioxindol wird mit sechs Teilen Eisenvitriol, überschüssiger Kalilauge und ziemlich vielem Wasser kurze Zeit gekocht und die vom Eisenoxyd abfiltrierte Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt. Es scheidet sich dabei das Azodioxindol in weißen, glänzenden, prismatischen Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Zur Reinigung kann es noch einmal in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt werden.

Es ist in Wasser schwer, in kochendem Alkohol leicht, in Salzsäure unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es, ohne sich zu färben. Alkoholische Ammoniaklösung gibt keine Färbung beim Kochen mit der Substanz. Auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässerigen Lösung fallen weiße Flocken einer Bromverbindung. Es schmilzt bei 300° C, sublimiert aber schon bei 260° C in farblosen, glänzenden, quadratischen Tafeln. — Das Azodioxindol entsteht durch Sauerstoffentziehung aus dem Nitrosokörper, also ähnlich wie die Azobenzoesäure von Strecker aus der Nitrobenzoesäure. Ob die Konstitution dieses Körpers aber mit der Azobenzoesäure übereinstimmt, lassen wir noch dahingestellt, da die beiden Substanzen in physikalischer Beziehung sehr verschieden voneinander sind; dagegen ähnelt das folgende Reduktionsprodukt, welches aus diesem durch Natriumamalgam erhalten wird, der Azobenzoesäure auffallend. Dieser Azokörper ist wie die Nitrososubstanz zweibasisch.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei, vorgelegtem Kupfer und Sauerstoffgas ausgeführt.

I. 0,3504 g Substanz gaben 0,7614 Kohlensäure, entsprechend 59,26 Proz. C und 0,1226 Wasser, entsprechend 3,89 Proz. H.

II. 0,2587 g Substanz gaben 0,3206 Platin, entsprechend 17,37 Proz. N.

III. 0,3220 g Substanz gaben 0,6912 Kohlensäure, entsprechend 58,55 Proz. C und 0,1137 Wasser, entsprechend 3,92 Proz. H.

IV. 0,3139 g Substanz gaben 0,6730 Kohlensäure, entsprechend 58,47 Proz. C und 0,1092 Wasser, entsprechend 3,87 Proz. H.

V. 0,2686 g Substanz gaben 0,5805 Kohlensäure, entsprechend 58,94 Proz. C und 0,0952 Wasser, entsprechend 3,94 Proz. H.

Die Formel $C_8H_6N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden				
			I	II	III	IV	V
8 C	96	59,26	59,26	—	58,55	58,47	58,94
6 H	6	3,70	3,89	—	3,92	3,87	3,94
2 N	28	17,29	—	17,37	—	—	—
2 O	32	19,75	—	—	—	—	—
	162	100,00					

Azodioxindolsilber wird durch Zusatz von Ammoniak zu einer wässerigen Lösung des Azodioxindols, die mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt ist, als weißer, kristallinischer Niederschlag erhalten.

0,5749 g Substanz gaben 0,0096 Silber und 0,4248 Chlorsilber, entsprechend 57,28 Proz. Ag.

Die Formel $C_8H_4Ag_2N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	57,44	57,28

Azoxindol.

Behandelt man Nitrosodioxindol mit Natriumamalgam und wenig Wasser, so findet Reduktion statt, und es scheidet sich ein weißes, amorphes Pulver von Azoxindolnatron ab. Versetzt man die mit etwas Wasser verdünnte Masse mit Salzsäure, so erhält man das Azoxindol ebenfalls als weißen, amorphen Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist. In Alkohol löst sich derselbe leichter und kristallisiert daraus in Würfeln. Mit Salzsäure gibt er eine kristallisierende Verbindung, aus deren Lösung Wasser eine weiße, harzartige Substanz abscheidet. Das Azoxindol sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, bei 220° C in weißen, kristallinischen Blättchen. Das Pulver wird beim Reiben stark elektrisch.

I. 0,5630 g Substanz verloren, bei 140° C getrocknet, 0,0300 Wasser, entsprechend 5,32 Proz.

II. 0,4014 g Substanz gaben 0,9065 Kohlensäure, entsprechend 61,58 Proz. C und 0,1755 Wasser, entsprechend 4,85 Proz. H.

Die Formel $C_8H_6N_2O + 1\frac{1}{2}H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
$\frac{1}{2} H_2O$	—	5,80	5,32	—
8 C	96	61,93	—	61,58
7 H	7	4,51	—	4,85
2 N	28	—	—	—
$1\frac{1}{2}$ O	24	—	—	—
	155			

Hieraus sieht man, daß das Azoxindol aus dem Azodioxindol durch Verlust von Sauerstoff entsteht und also der Formel nach als ein Azoprodukt des Oxindols betrachtet werden kann. Ob dem wirklich so ist, lassen wir vorläufig dahingestellt, da es uns nicht gelungen ist, aus dem Nitrosooxindol diesen Körper darzustellen. Das Azodioxindol steht übrigens in der Mitte zwischen dem Nitrosokörper und dem Azoxindol, da Natriumamalgam mit ersterem ebenfalls das Oxindol liefert. Es zerfällt demnach die Wirkung des Natriumamalgams wahrscheinlich in zwei Perioden. Zuerst entfernt es den Sauerstoff der Nitrosogruppe, um Azodioxindol, und dann den Sauerstoff des einen H O, um Azoxindol zu liefern. Für diese Ansicht spricht noch der Umstand, daß das Azoxindol einbasisch ist, wie aus der Analyse des Barytsalzes hervorgeht.

Azoxindolbaryt wird erhalten durch Vermischen einer heißen, wässerigen Lösung des Azoxindols mit Chlorbaryum und etwas Ammoniak. Ein weißer, voluminöser Niederschlag, der zu einer hornartigen Masse eintrocknet.

I. 0,2145 g Substanz gaben 0,3141 Kohlensäure, entsprechend 44,60 Proz. C und 0,0467 Wasser, entsprechend 2,41 Proz. H.

II. 0,2045 g Substanz gaben 0,1031 schwefelsauren Baryt, entsprechend 31,82 Proz. Ba.

Die Formel $C_{16}H_{10}Ba''N_4O_2$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
16 C	192	44,90	44,60	—
10 H	10	2,34	2,41	—
Ba″	137	32,08	—	31,82
4 N	56	—	—	—
2 O	32	—	—	—
	427			

Oxindol.

Das Dioxindol wird in alkalischer Lösung nicht weiter reduziert; in saurer dagegen wird es von Zinn und Salzsäure oder besser durch Natriumamalgam in Oxindol übergeführt. Wenn die Einwirkung nicht lange genug fortgesetzt wird, erhält man intermediäre Kondensationsprodukte, die dem Isatyd entsprechen und deren nähere Untersuchung wir einer späteren Mitteilung vorbehalten. Zur Darstellung des Oxindols braucht man nicht erst das Dioxindol in reinem Zustande darzustellen,

sondern führt zunächst das Isatin auf die oben angegebene Weise durch Behandlung mit Natriumamalgam in Dioxindol über und verdünnt dann die Lauge, welche nur Natronhydrat und Dioxindol enthält, so weit, daß auf 100 Tle. Wasser 1 Tl. Isatin kommt. Diese Verdünnung ist nötig, weil sonst Kondensation eintritt und sich eine beträchtliche Menge der Substanz verharzt. Die Flüssigkeit wird nun mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure schwach angesäuert, in kochendes Wasser gestellt und allmählich Natriumamalgam eingetragen. Man muß dabei Sorge tragen, daß die Flüssigkeit immer sauer bleibt, weil sonst die weingelbe Farbe in Rot übergeht und sich Harz absetzt. Das Ende der Reaktion tritt ungefähr nach sechs Stunden ein und läßt sich daran erkennen, daß die Farbe auch beim Alkalischwerden hellgelb bleibt und ein ätherischer Auszug der Flüssigkeit beim Verdunsten sogleich kristallinische Nadeln liefert. Man neutralisiert jetzt genau mit Soda, dampft ein, bis sich an der Oberfläche Öltropfen zeigen und läßt 24 Stunden stehen. Das Oxindol findet sich dann in langen, gelben, das Licht stark brechenden, Nadeln auskristallisiert, von denen man durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge noch mehr erhält. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser bekommt man es ganz rein in langen farblosen Nadeln oder federartigen Gruppen. Die Kristalle schmelzen bei 120° C zu einer Flüssigkeit, die bei 110° C wieder erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen destilliert die Substanz in kleinen Mengen ohne Zersetzung als farbloses oder schwach rötlich gefärbtes Öl, das beim Erkalten sogleich kristallinisch erstarrt. In heißem Wasser schmelzen die Kristalle sehr leicht und lösen sich reichlich darin auf. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit erst trübe und liefert dann Kristalle. Beim Eindampfen der konzentrierten Lösung scheiden sich an der Oberfläche Öltropfen, die aus geschmolzenem Oxindol bestehen, ab; bei längerer Berührung mit der Luft oxydiert sich dabei ein Teil und gibt wieder Dioxindol. In Alkohol und Äther löst es sich und kristallisiert daraus in Nadeln. Mit Kali gibt es eine gut charakterisierte, kristallisierende Verbindung, mit Baryt-, Kupfer-, Kalksalzen und basisch-essigsaurem Bleioxyd Niederschläge; salpetersaures Silberoxyd wird nach langem Kochen unter Zusatz von Ammoniak durch Oxindollösung zum Silberspiegel reduziert. Alkoholisches Ammoniak gibt mit Oxindol nicht die für das Dioxindol charakteristische, violette Färbung.

Beim Verbrennen der in vacuo über Schwefelsäure getrockneten Substanz mit Kupferoxyd, Sauerstoffgas und vorgelegtem Kupfer wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2956 g Substanz gaben 0,7812 Kohlensäure, entsprechend 72,05 Proz. C und 0,1488 Wasser, entsprechend 5,59 Proz. H.

II. 0,3432 g Substanz gaben 0,9085 Kohlensäure, entsprechend 72,05 Proz. C und 0,1755 Wasser, entsprechend 5,68 Proz. H.

III. 0,3187 g Substanz gaben 0,8430 Kohlensäure, entsprechend 72,14 Proz. C und 0,1605 Wasser, entsprechend 5,59 Proz. H.

IV. 0,6766 g Substanz gaben 64,5 ccm Stickstoff bei 749,14 mm Druck und 20° C, entsprechend 10,74 Proz. N.

V. 0,7074 g Substanz gaben 68 ccm Stickstoff bei 10° C und 753,2 mm Druck, entsprechend 11,40 Proz. N.

Die Formel C_8H_7NO verlangt:

	Berechnet		Gefunden				
			I	II	III	IV	V
8 C	96	72,18	72,05	72,05	72,14	—	—
7 H	7	5,26	5,59	5,68	5,59	—	—
N	14	10,53	—	—	—	10,74	11,40
O	16	12,03	—	—	—	—	—
	133	100,00					

Oxindolsilber erhält man durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak zu einer kalten gesättigten Lösung des Oxindols, gemischt mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Silbersalz fällt als voluminöser, flockiger, weißer Niederschlag, der beim Stehen körnig wird. Feuchtes Oxindolsilber gibt beim Erwärmen auf 70 bis 80° C kein Bittermandelöl wie Dioxindolsilber.

I. 0,2872 g Substanz gaben beim Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure 0,1680 Chlorsilber, entsprechend 44,01 Proz. Ag.

II. 0,3392 g Substanz gaben beim Glühen 0,1497 Silber, entsprechend 44,86 Proz. Ag.

Die Formel C_8H_6AgNO verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Ag	45,00	44,01	44,86

Salzsaures Oxindol. — Entsteht, indem man in gleichen Teilen Salzsäure und Wasser Oxindol löst. Beim Erkalten kristallisiert die Substanz in zu Gruppen vereinigten Spießen, welche aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und in Wasser leicht löslich sind.

0,5476 g Substanz gaben 0,5339 Chlorsilber, entsprechend 24,79 Proz. HCl.

Die Formel C_8H_7NO, HCl erfordert:

	Berechnet	Gefunden
HCl	23,77	24,79

Die Verbindung ist schwer von den letzten Spuren anhängender, freier Salzsäure zu befreien.

Bromoxindol.

Auf Zusatz von Bromwasser zu einer kalten, gesättigten Lösung des Oxindols scheidet sich das Substitutionsprodukt in weißen, federförmigen Kristallen aus, die beim Trocknen einen Stich ins Graue bekommen. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, schmelzen bei 176° C zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, ohne bei weiterem Erhitzen zu sublimieren. In Kalilauge gelöst werden sie durch Salzsäure aus derselben unverändert gefällt.

0,4918 g Substanz, mit Kalk verbrannt, gaben 0,0076 Silber und 0,4210 Bromsilber, entsprechend 37,56 Proz. Br.

Die Formel C_8H_6BrNO verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Br	37,73	37,56

Tribromoxindol.

Die Substanz entsteht beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung des Oxindols und Entfernen des überschüssigen Broms durch Erwärmen. Sie kristallisiert in federförmigen Kristallen von schmutzig blaßvioletter Farbe, die unlöslich in Wasser sind. Aus Kalilauge werden sie durch Salzsäure unverändert gefällt. Bei 155° C beginnen sie sich zu bräunen und zersetzen sich bei 270° C, ohne zu schmelzen und zu sublimieren. Sie enthalten zwei Kristallwasser, welche bei 130° C fortgehen.

I. 2,0345 g Substanz verloren bei 130° C 0,1750 Wasser, entsprechend 8,60 Proz.

II. 0,4916 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd, Sauerstoff und vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0,4226 Kohlensäure, entsprechend 23,42 Proz. C und 0,1132 Wasser, entsprechend 2,55 Proz. H.

III. 0,6272 g Substanz, mit Kalk verbrannt, gaben 0,0008 Silber und 0,8662 Bromsilber, entsprechend 58,85 Proz. Br.

Die Formel $C_8H_4Br_3NO + 2\,H_2O$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
$2\,H_2O$	—	8,86	8,60	—	—
8 C	96	23,64	—	23,42	—
8 H	8	1,97	—	2,55	—
3 Br	240	59,11	—	—	58,85
N	14	—	—	—	—
3 O	48	—	—	—	—
	406				

Die bei 130° C getrocknete Substanz ergab:

IV. 0,3600 g Substanz gaben 0,3413 Kohlensäure, entsprechend 25,86 Proz. C, und 0,0589 Wasser, entsprechend 1,82 Proz. H.

V. 0,2850 g Substanz gaben, mit Kalk geglüht, 0,0122 Silber und 0,3342 Bromsilber, entsprechend 64,69 Proz. Br.

Die Formel $C_8H_4Br_3NO$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden IV	Gefunden V
8 C	96	25,94	25,86	—
4 H	4	1,08	1,82	—
3 Br	240	64,86	—	64,69
N	14	—	—	—
O	16	—	—	—
	370			

Nitrosooxindol.

Dieser Körper wird erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in eine 1 proz. wässerige Lösung von Oxindol, bis eine Probe beim Reiben mit einem Glasstabe nach einiger Zeit Kristalle absetzt. Gewöhnlich genügt es, den Strom von salpetriger Säure eine Stunde einzuleiten. Die Flüssigkeit erstarrt dann sogleich oder auch erst nach 24 Stunden zu einem Brei von sehr feinen, langen, goldgelben Nadeln, die sich beim Trocknen verfilzen. Die Substanz ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich, wird von Kalilauge mit dunkelrotbrauner Farbe gelöst und durch Salzsäure aus derselben unverändert wieder gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter lebhafter Reaktion und setzt im oberen Teile des Probierröhrchens ölige Tropfen ab, die nach Nitrobenzol riechen.

Beim Verbrennen der Substanz mit Kupferoxyd, Sauerstoff und metallischem Kupfer wurden erhalten:

I. 0,3512 g Substanz gaben 0,7634 Kohlensäure, entsprechend 59,28 Proz. C, und 0,1246 Wasser, entsprechend 3,94 Proz. H.

II. 0,5827 g Substanz gaben 91,5 ccm Stickstoff bei 752 mm Druck und 28,5° C, entsprechend 16,99 Proz. N.

Die Formel $C_8H_6(NO)NO$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
8 C	96	59,26	59,28	—
6 H	6	3,70	3,94	—
2 N	28	17,29	—	16,99
2 O	32	19,75	—	—
		100,00		

Nitrosooxindolsilber wird erhalten beim Zusatz von sehr verdünntem Ammoniak zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und der Nitrososubstanz, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Derselbe ist flockig, orangefarben und kann wegen seiner schleimigen Beschaffenheit nur schwer ausgewaschen werden; er trocknet zu einer festen Masse ein, die ein ziegelrotes Pulver gibt und sich am Lichte nicht schwärzt. Beim Erhitzen schwärzt sich das Salz und verpufft dann.

0,6486 g Substanz gaben beim Glühen 0,2604 Silber, entsprechend 40,10 Proz.

Die Formel $C_8H_5Ag(NO)NO$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	40,14	40,10

Bromnitrosooxindol.

Beim Zusatz von Bromwasser zu einer kalten Lösung des Nitrosooxindols scheiden sich sofort hellgelbe, glänzende, prismatische Nadeln des Bromsubstitutionsproduktes ab. Dasselbe ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich und kristallisiert, in kochendem Alkohol ge-

löst, beim Erkalten in Büscheln. Es zersetzt sich bei 240° C, ohne vorher zu schmelzen oder zu sublimieren, löst sich in Kalilauge und wird durch Säuren unverändert daraus gefällt.

0,3250 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0,0080 Silber und 0,2444 Bromsilber, entsprechend 33,04 Proz. Br.

Die Formel $C_8H_5Br(NO)NO$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Br	33,19	33,04

Tribromnitrosooxindol.

Brom bewirkt in einer wässerigen Lösung zuerst eine Abscheidung von gelben Kristallen des eben beschriebenen einfachen Substitutionsproduktes. Beim Eintragen von überschüssigem Brom und Verjagen desselben durch Erwärmen verändern sich die gelben Kristalle in rötlichgelbe Flittern der Tribromsubstanz. Dieselbe ist in Wasser unlöslich. löst sich dagegen leicht in kochendem Alkohol und kristallisiert daraus in Nadeln von schmutzigvioletter Farbe. Sie schmilzt bei 162° C und beginnt bei 190° C in langen, roten, prismatischen Spießen zu sublimieren.

I. 0,4811 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd, Sauerstoff und metallischem Kupfer verbrannt, 0,4198 Kohlensäure, entsprechend 23,79 Proz. C, und 0,0865 Wasser, entsprechend 1,99 Proz. H.

II. 0,4467 g Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,0036 Silber und 0,6167 Bromsilber, entsprechend 59,33 Proz. Br.

Die Formel $C_8H_3Br_3(NO)NO$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
8 C	96	24,07	23,79	—
3 H	3	0,75	1,99	—
3 Br	240	60,15	—	59,33
2 N	28	—	—	—
2 O	32	—	—	—
	399			

Die Analyse gibt einen viel zu hohen Gehalt an Wasserstoff und es könnte die Substanz danach auch ein Additionsprodukt von Brom zum gebromten Nitrosooxindol sein. Dagegen spricht indessen, daß die in Kalilauge gelöste Substanz durch Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Auch beim Tribromoxindol wurde ein Überschuß von Wasserstoff gefunden, der zu einem ähnlichen Zweifel Veranlassung geben kann.

Amidooxindol.

Nitrosooxindol. mit starker Salzsäure übergossen, wird durch Zinn beim Erwärmen sehr leicht reduziert, indem die anfangs gelbe Flüssigkeit bald farblos wird. Man dampft die salzsaure Lösung ein, bis die meiste Salzsäure entfernt ist, löst in Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, läßt diesen an der Luft verfliegen und dampft im Wasser-

stoffstrome bis zur Sirupkonsistenz ein. Unter dem Exsiccator scheiden sich dann farblose Warzen des salzsauren Amidooxindols aus. Das Salz wird von Wasser zersetzt, unter Abscheidung einer roten, harzigen Substanz, die in Alkohol löslich ist. Bei 80° C geht Salzsäure fort; bei 170° C zersetzt sich das Amidooxindol vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

I. 0,3704 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd 0,7070 Kohlensäure, entsprechend 52,05 Proz. C, und 0,1735 Wasser, entsprechend 5,20 Proz. H.

II. 0,2950 g Substanz gaben 0,0024 Silber und 0,2292 Chlorsilber, entsprechend 19,48 Proz. Cl.

Die Formel $C_8H_6(NH_2)NO$, HCl verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
8 C	96	52,03	52,05	—
9 H	9	4,87	5,20	—
2 N	28	—	—	—
O	16	—	—	—
Cl	35,5	19,24	—	19,48
	176,5			

Etwas anhängende nicht zu entfernende Salzsäure läßt den Chlorgehalt zu hoch ausfallen.

Reduziert man das Nitrosooxindol durch Erwärmen mit Eisenvitriol und nicht zu vieler Kalilauge, so erhält man einen Farbstoff von metallisch grüner Farbe, der eine fuchsinähnliche Lösung gibt. Dieser Farbstoff scheint in der Mitte zu stehen zwischen dem Nitroso- und dem Amidooxindol, da bei weitergehender Einwirkung des Eisenoxyduls eine gelbe Substanz entsteht, die auch beim Versetzen des salzsauren Amidooxindols mit Salzsäure sich bildet. Natriumamalgam wirkt ähnlich. Die Natur dieses Farbstoffes und die weiteren Zersetzungsprodukte der Amidosubstanz werden wir in einer späteren Mitteilung näher betrachten.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgendem zusammenfassen.

Die Isatinsäure kann betrachtet werden als ein Trioxysubstitutionsprodukt, welches durch Reduktion erst in das Dioxy-, dann in das Oxyprodukt verwandelt wird. Die beiden letzteren verbinden sich mit 1 At. Salzsäure und geben mit Brom Substitutionsprodukte, mit salpetriger Säure Nitrosokörper, die sich reduzieren lassen. Dabei verhalten sich aber das Dioxindol und Oxindol ganz verschieden.

Die analysierten neuen Körper sind folgende:

Dioxindol	$NC_8H_5(HO)_2$
Salzsaures Dioxindol	$NC_8H_5(HO)_2$, HCl
Chlordioxindol	$NC_8H_4Cl(HO)_2$
Bichlordioxindol	$NC_8H_3Cl_2(HO)_2$
Bromdioxindol	$NC_8H_4Br(HO)_2$
Bibromdioxindol	$NC_8H_3Br_2(HO)_2$

Nitrosodioxindol	$NC_8H_4(NO)(HO)_2$
Bromnitrosodioxindol. . . .	$NC_8H_3Br(NO)(HO)_2$
Azodioxindol	$NC_8H_4N(HO)_2$
Azoxindol	$NC_8H_5N(HO)$?
Oxindol	$NC_8H_6(HO)$
Salzsaures Oxindol	$NC_8H_6(HO)$, HCl
Bromoxindol.	$NC_8H_5Br(HO)$
Tribromoxindol	$NC_8H_3Br_3(HO)$
Nitrosooxindol.	$NC_8H_5(NO)(HO)$
Bromnitrosooxindol	$NC_8H_4Br(NO)(HO)$
Tribromnitrosooxindol . . .	$NC_8H_2Br_3(NO)(HO)$
Salzsaures Amidooxindol . .	$NC_8H_5(NH_2)(HO)$, HCl.

---

29. Über die Reduktion aromatischer Verbindungen mittels Zinkstaub.

(Berlin; Lieb. Ann. **140**, 295 [1866] und Monatsber. der königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin **1866**, S. 527.)

Der Sauerstoff ist den aromatischen Verbindungen in der Regel schwieriger zu entziehen wie den fetten, weil er in jenen oft mit viel größerer Hartnäckigkeit festgehalten wird. So wirken z. B. die bekannten Reduktionsmittel nicht auf die Phenylsäure, und es bedarf des Umweges durch das Brombenzol, um Benzol daraus darzustellen. Die Substanz wird indessen direkt und mit Leichtigkeit reduziert, wenn man die Dämpfe derselben über erhitzten Zinkstaub leitet.

Man erhält eine reichliche Ausbeute an Benzol, welches von einem Nebenprodukte, vielleicht dem Phenyläther Limprichts, einen angenehmen Geruch nach Geranium besitzt. Zu gleicher Zeit bilden sich noch andere flüssige und feste Nebenprodukte von höherem Siedepunkte, aber nur in geringer Menge. Das HO der Säuregruppe wird ebenfalls durch Zinkstaub reduziert. Benzoesäure und Phtalsäure liefern, auf die beschriebene Weise behandelt, Bittermandelöl.

Bei einer Untersuchung über den Indigo, welche der Verfasser in Gemeinschaft mit Herrn Knop unternommen hat, war die Reduktion des Isatins bis zum Oxindol geführt worden [1]), konnte aber auf den bekannten Wegen nicht weiter fortgesetzt werden. Durch Erhitzen mit Zinkstaub gelang es nun leicht, diesem Körper, der der Phenylsäure entspricht, auch den letzten Sauerstoff zu entziehen und so das Indol, C_8H_7N, darzustellen, welches die Muttersubstanz der Indigogruppe ist. Wie nämlich die Kohlenwasserstoffe den Ausgangspunkt bilden für die entsprechenden Alkohole, Aldehyde und Säuren, so ist das Indol der Ausgangspunkt für die ganze Indigogruppe, wie man aus folgender Tabelle sieht:

---

[1]) Lieb. Ann. **140**, 1.

NC_8H_7 . . . . . . Indol
$NC_8H_6(HO)$ . . . Oxindol
$NC_8H_5(HO)_2$ . . . Dioxindol (Hydrindinsäure)
$NC_8H_4(HO)_3$ . . . Trioxindol (Isatinsäure)
$NC_8H_4 . O''. (HO)$. Isatin
$NC_8H_5 . O''$ . . . . Indigblau.

In seinen Eigenschaften steht das Indol dem Naphtylamin nahe; es riecht genau ebenso, destilliert bei hoher Temperatur unzersetzt und verdichtet sich zu einem kristallinisch erstarrenden Öle. Sehr charakteristisch ist die kirschrote Färbung, welche es einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspane erteilt.

---

37. Über die Reduktion des Indigblaus.

(Berlin; Ber. **1**, 17 [1868].)

In früheren Mitteilungen über den Indigo haben Knop und ich [1]) gezeigt, daß es gelingt, aus dem Isatin allen Sauerstoff herauszunehmen und durch zwei Mittelglieder, das Dioxindol und Oxindol, zu der Muttersubstanz desselben, dem Indole, zu gelangen. Die Formeln dieser Körper stehen in folgendem Zusammenhang:

$C_8H_5NO_2$, Isatin,
$C_8H_7NO_2$, Dioxindol,
C_8H_7NO, Oxindol,
C_8H_7N, Indol.

In der Erwartung, daß das Indol sich auch direkt aus dem Indigblau darstellen lassen würde, behandelte ich dieses mit Zinn und Salzsäure. Zuerst bildet sich die Verbindung von Indigweiß mit Zinnoxydul als ein grünes Pulver, bei längerem Erhitzen geht die grüne Farbe aber in eine rein gelbe über, indem sich die Zinnverbindung eines weiter reduzierten Indigblaus bildet. Die höhere Reduktionsstufe des Indigos hat wegen ihrer außerordentlich leichten Oxydierbarkeit noch nicht isoliert werden können; sie verwandelt sich an der Luft sofort in einen roten Körper, der in Alkohol löslich ist und Ähnlichkeit mit den Kondensationsprodukten besitzt, die dem Indin nahe stehen. Indigblau daraus wieder zu erzeugen, ist merkwürdigerweise bis jetzt noch nicht gelungen, obgleich das erste Reduktionsprodukt, das Indigweiß, an der Luft bekanntlich sofort in Indigblau übergeht. Rührt man die gelbe Zinnverbindung mit wenig Wasser und Zinkstaub zu einem Teig an, so bildet sich unter Erwärmung eine grüne pulverige Masse, indem aus der Zinnverbindung vermutlich die Zinkverbindung entsteht. Diese Masse liefert beim Erhitzen Indol in reichlicher Menge. Hierdurch ist

---

[1]) Lieb. Ann. **140**, 1 u. 295.

also bewiesen, daß das Indol auch die Muttersubstanz des Indigblaus ist und daß dieses durch Eintritt von Sauerstoff in das Indol entsteht. Bei der Bildung des Indigweißes addiert sich nur ein Wasserstoffatom zu C_8H_5NO, es muß daher die Formel des Blaus verdoppelt werden, wofür auch die amorphe Beschaffenheit desselben spricht. Man kann sich hiernach das Blau am einfachsten so vorstellen, daß man annimmt, zwei Indole werden durch 2 At. Sauerstoff in der Weise zusammengehalten, daß ein jedes Sauerstoffatom ein Wasserstoffatom in den Seitenketten der Indole ersetzt:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_4C_2HN \\ C_6H_4C_2HN \end{matrix}\right\} OO.$$

Bei der Reduktion zu Indigweiß wird ein Sauerstoffatom ausgelöst und die Substanz



$$\left.\begin{matrix} C_6H_4C_2NHOH \\ C_6H_4C_2NHH \end{matrix}\right\} O$$

gebildet, bei der weiteren Reduktion wird dann auch das zweite Sauerstoffatom ausgehoben und die beiden Moleküle getrennt, indem eine dem Oxindol isomere Substanz $C_8H_4(C_2NH_2 . OH)$ entsteht. Bei dieser Annahme ist ersichtlich, wie die Oxydation der letzteren nicht wieder Indigblau zu liefern braucht.

Bei der kalten Indigküpe erlitt man bisher einen beträchtlichen Verlust an Farbstoff, den Ullgren bei sorgfältigen analytischen Versuchen auf 13 Proz. angibt, und bei der Gärungsküpe, welche auf einem komplizierteren Reduktionsprozesse beruht, können diese Verluste noch viel beträchtlicher werden. Die naheliegende Vermutung, daß dieser Verlust durch eine zu weit gehende Reduktion veranlaßt wird, hat durch die Bildung der gelben Zinnverbindung ihre Bestätigung gefunden, und durch den Umstand, daß die soweit reduzierte Substanz nicht wieder Indigblau liefert. Bei dem Gärungsprozesse, vermittelst dessen der Indigo aus den Pflanzen gewonnen wird, scheint auch ein Teil des Indigos zu weit reduziert zu werden, es hat nämlich das in dem käuflichen Farbstoffe in großer Menge enthaltene Indigrot die größte Ähnlichkeit mit dem Oxydationsprodukt der Substanz in der gelben Zinnverbindung.

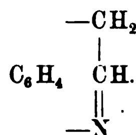
Bei der Zersetzung des Eiweißes mit Kali und bei der Verdauung des Eiweißes haben Bopp und Kühne Indol oder wenigstens sehr ähnliche Substanzen erhalten. Da außerdem Indigo bisweilen im Harn auftritt, so ist es wahrscheinlich, daß die Indolgruppe im Eiweiß enthalten ist und je nach der Art des Fermentes als Indol oder als Indigo abgeschieden wird. Sollte die Bildung des Farbstoffs aus der Indigopflanze vielleicht auch nur der Wirkung eines besonderen Indigferments auf das Eiweiß derselben zuzuschreiben sein?

---

51. Mit A. Emmerling: Synthese des Indols.

(Berlin; Ber. 2, 679 [1869].)

Bekanntlich entstehen aus dem Indigblau und den Abkömmlingen desselben zahlreiche Spaltungsprodukte mit sechs und mit sieben Kohlenstoffatomen, von denen die einfachsten Anilin, Anthranilsäure und Bittermandelöl sind. Sieht man von der Pikrinsäure und der Nitrosalicylsäure ab, welche durch weitere Einwirkung der Salpetersäure gebildet werden, so lassen sich die oben genannten Spaltungsprodukte in zwei Klassen teilen, in Anilin und Bittermandelöl einerseits, bei denen im Benzol entweder ein Kohlenstoffatom oder ein Stickstoffatom sitzt, und in Anthranilsäure, welche zu gleicher Zeit ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom im Benzol enthält. Aus diesen Tatsachen folgerten Baeyer und Knop[1]), daß die Muttersubstanz des Indigos, das Indol, folgende Formel besäße:

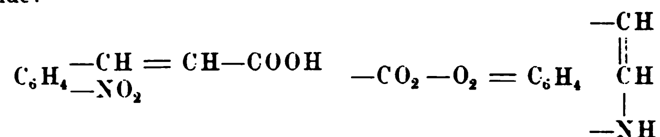


Diese Formel erklärt die Bildung der Spaltungsprodukte auf das einfachste; in allen Fällen wird das mittlere Kohlenstoffatom der Seitenkette weggenommen, bei der Bildung des Anilins auch das zweite C-Atom. bei der Entstehung des Bittermandelöls dagegen der Stickstoff. Dagegen waren sie über die Verteilung der Wasserstoffatome und die Art der Bindung in der Seitenkette noch in Zweifel geblieben.

Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muß man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliederige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide miteinander verbinden. Die hierzu nötigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der Tat liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimtsäure beim Schmelzen mit überschüssigem Kali Indol. Man vermischt die Säure mit etwa 10 Tln. gepulverten Kalihydrats, setzt noch etwas Eisenfeilspäne zur Wegnahme des Sauerstoffs der Nitrogruppe hinzu und erhitzt bis zum Schmelzen. Die in Wasser gelöste Masse gibt an Äther Indol und etwas Anilin ab. Nach dem Entfernen des Anilins mit verdünnter Salzsäure erhält man das Indol mit allen charakteristischen Eigenschaften desselben. In kochendem Wasser löst es sich, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet benzoesäure-ähnliche Blättchen ab. Die wässerige Lösung gibt mit

[1]) Lieb. Ann. 140, 1.

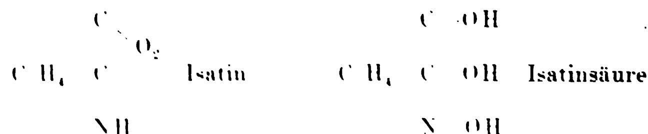
einer verdünnten wässerigen Lösung von salpetriger Säure einen voluminösen roten Niederschlag. Die Substanz riecht halb nach Naphtylamin, halb nach Indigo und ihre Dämpfe färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Die Reaktion ist offenbar folgende:

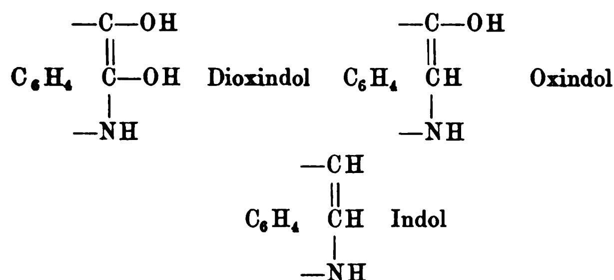


Azozimtsäure, erhalten durch Behandlung von Nitrozimtsäure mit Natriumamalgam, liefert ebenfalls Indol, besonders bei Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. von Bleisuperoxyd.

Die Ausbeute an Indol ist keine beträchtliche, und es kann dies auch nicht anders sein, wenn man folgenden Umstand beachtet. Die Entstehung der Anthranil- und der Nitrosalicylsäure aus Indigo liefert den Beweis, daß die relative Stellung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs der Seitenkette im Benzol der Salicyl- oder Metareihe entspricht. Um Indol zu liefern, müßte daher auch die Nitrogruppe und die Gruppe CH.CH.COOH in der Nitrozimtsäure dieselbe Stellung einnehmen; wir haben uns aber überzeugt, daß dies nicht der Fall ist und daß die Nitrozimtsäure wenigstens zum größten Teile der Parareihe angehört. Nitrozimtsäure lieferte nämlich bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Paranitrobenzoesäure, deren Schmelzpunkt bei 234° gefunden wurde, während die reine Säure bei 240° schmilzt. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde daraus eine Paraamidobenzoesäure erhalten, die bei 180° schmolz, während diese Substanz im reinen Zustande bei 186° schmilzt. Ob der Paranitrozimtsäure ein wenig Metasäure beigemengt ist oder ob der Stickstoff beim Schmelzen mit Kali seine Stellung ändert, lassen wir dahingestellt. Wir sind aber überzeugt, daß die Metanitrozimtsäure beim Schmelzen mit Kali in glatter Weise Indol liefern würde und sind mit Versuchen beschäftigt, diese Substanz darzustellen.

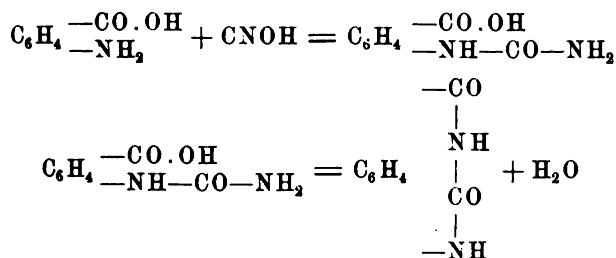
Aus der beschriebenen Bildung des Indols ergibt sich, daß der Stickstoff mit einem Wasserstoff verbunden ist, da kaum anzunehmen ist, daß die Zimtseitenkette CH—CH bei der niedrigen Temperatur, welche für die Bildung des Indols erforderlich ist, verändert wird. Diese Auffassung findet ihre Bestätigung in der Leichtigkeit, mit der man von ihr ausgehend das Isatin und seine Derivate formulieren kann.





Das Isatin ist hiernach ein Chinon, das Isatinkalium enthält das Metall mit dem Stickstoff verbunden, wie in den Salzen des Malonylharnstoffs und anderer Harnsäurederivate. Die Bildung der Isatinsäure geschieht durch Reduktion der Chinongruppe unter gleichzeitiger Oxydation des NH; das Dioxindol ist ein Hydrochinon und das Oxindol eine Art von Phenylsäure, weil die Kohlenstoffseitenkette das Stück einer Benzolkette ist.

Die von Griess (Ber. 1869, S. 415) durch Einwirkung von Cyan und von schmelzendem Harnstoff auf Anthranilsäure erhaltene Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ halten wir nicht für einen Abkömmling des Indols, wenn nicht weitere Beweise dafür beigebracht werden. Die einfachste Erklärung der Bildungsweise dieses Körpers beim Schmelzen der Anthranilsäure mit Harnstoff ist nämlich die, daß aus der Amidogruppe durch Addition von Cyansäure ein substituierter Harnstoff wird, und daß in einer zweiten Phase der Reaktion das CO des Carboxyls sich mit dem Harnstoff unter Abscheidung von Wasser verbindet:



Man sieht, eine wie große Umänderung in der Indolgruppe stattfinden müßte, um diese Verbindung zu erzeugen, wenn die oben auseinandergesetzten Ansichten richtig sind.

Ein weiterer Beweis für das Vorkommen der NH-Gruppe im Indol scheint uns das Verhalten der salpetrigen Säure gegen die Isatinderivate zu sein, wie in der folgenden Notiz gezeigt werden wird[1]).

[1]) Ber. 2, 682.

54. Über das Indol.

(Berlin; Lieb. Ann. Suppl. 7, 56 [1870].)

In vorläufigen Notizen habe ich mitgeteilt, daß das Indol auf zwei Wegen aus dem Indigo erhalten werden kann, entweder durch Überleiten von Oxindoldämpfen über erhitzten Zinkstaub, oder durch Erhitzen des gelben Produktes, welches man durch Behandeln von Indigblau mit Zinn und Salzsäure bekommt, mit Zinkstaub. Man kann diesen Körper auch auf nassem Wege durch längere Einwirkung von Salzsäure und Zink auf eine alkoholische Lösung des gelben Reduktionsproduktes bekommen; diese Methode liefert aber noch schlechtere Ausbeuten als das Destillieren mit Zinkstaub.

Von allen Methoden ist die Destillation des Oxindols über Zinkstaub noch die beste, und da alle meine Bemühungen gescheitert sind, dies umständliche Verfahren durch ein einfacheres zu ersetzen, so ist es mir bis jetzt nicht möglich gewesen, eine gründlichere Untersuchung des Indols vorzunehmen.

Da indessen das Interesse, welches dieser in der Chemie ohne Analogon dastehende Körper bietet, noch dadurch gewachsen ist, daß Kühne denselben oder einen ganz ähnlichen bei der Zersetzung des Pankreassaftes erhalten, so will ich nicht den Abschluß meiner Arbeit über den Indigo abwarten, sondern in kurzem die wichtigsten Eigenschaften des Indols mitteilen.

Das durch Behandeln von Oxindol mit erhitztem Zinkstaub gewonnene Indol wird zur Entfernung des beigemengten Anilins mit verdünnter Salzsäure gewaschen und in kochendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchig und nach einigen Stunden hat sich das Indol in großen, farblosen, glänzenden, benzoesäureähnlichen Blättchen abgeschieden.

Beim Destillieren des reduzierten Indigblaus mit Zinkstaub erhält man ein viel unreineres Produkt. Nach beiden Methoden ist dem rohen Indol eine flüchtigere Basis beigemengt, welche mehr Wasserstoff enthält und vielleicht ein reduzierteres Indol ist. Sie wurde aber nicht untersucht.

Die folgenden Zahlen beziehen sich auf ein aus Oxindol dargestelltes Präparat, welches nicht umkristallisiert, sondern destilliert und dann durch Stehen über Schwefelsäure von der flüchtigeren Base befreit wurde. Die Analysen sind in derselben Reihenfolge angestellt wie die Nummern derselben, man bemerkt, wie die Zusammensetzung sich immer mehr der richtigen nähert:

I. 0,4073 g Substanz gaben 1,2171 CO_2 und 0,2366 H_2O.
II. 0,2623 „ „ „ 0,7877 CO_2 „ 0,1474 H_2O.
0,5620 „ „ „ 57,5 ccm Stickstoff bei 18° C und 757 mm Barometerstand.

III. 0,2220 g Substanz gaben 0,6684 CO_2 und 0,1230 H_2O.
IV. 0,3429 „ „ „ 1,0320 CO_2 „ 0,1902 H_2O.

Die Formel C_8H_7N verlangt:

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	82,05	81,49	81,89	82,1	82,07
H	5,98	6,45	6,24	6,15	6,25
N	11,97	—	11,76	—	—

Zur Darstellung des Indols aus dem reduzierten Indigblau wurde der Indigo zuerst mit Alkohol ausgezogen, dann mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis er sich in ein bräunlichgelbes Pulver verwandelt hatte, und die ausgewaschene Substanz mit viel überschüssigem Zinkstaub aus einer kupfernen Retorte destilliert. Das gewonnene dicke Öl wurde nach Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure mit überhitztem Wasserdampf destilliert und dann über Schwefelsäure stehen gelassen. Aus der Flüssigkeit schieden sich farblose, zu Krusten vereinigte, sehr harte Kristalle von Indol ab, die zur vollständigen Reinigung aus Wasser umkristallisiert wurden. Die Analyse ergab:

I. 0,2142 g Substanz gaben 0,6439 CO_2 und 0,1238 H_2O.
II. 0,4243 „ „ „ 41 ccm Stickstoff bei 15° C und 772,5 mm Barometerstand.
III. 0,4198 g Substanz von einer anderen Darstellung gaben 44,8 ccm Stickstoff bei 19° C und 760,3 mm Barometerstand.

Die Formel C_8H_7N verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	82,05	81,9	—	—
N	5,98	6,3	—	—
H	11,97	—	11,5	12,2

Das Indol schmilzt bei 52° und erstarrt beim Erkalten kristallinisch; es verflüchtigt sich leicht, kann aber nicht ohne Zersetzung destilliert werden. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten erst in feinen Tröpfchen, dann in großen farblosen Blättern aus, während ein geringer Teil in Wasser gelöst bleibt. Beim Kochen der wässerigen Lösung verflüchtigt es sich mit den Wasserdämpfen; mit überhitztem Dampf kann es sehr leicht überdestilliert werden. In Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen ist es leicht löslich; die geringsten Spuren von Ätherdampf genügen, um es zum Zerfließen zu bringen. Es besitzt einen eigentümlichen, an Naphtylamin erinnernden Geruch, der aber nicht lange anhaftet.

Das Indol ist eine sehr schwache Basis; verdünnte Salzsäure verbindet sich nicht damit, konzentrierte gibt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, die beim Kochen mit Wasser und Behandeln mit Alkalien wieder Indol gibt. Es gleicht hierin seinen sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, dem Oxindol und dem Dioxindol.

Ausgezeichnet ist es durch die Leichtigkeit, mit der es rot gefärbte

Körper gibt. Versetzt man die wässerige Lösung mit etwas stark verdünnter, rauchender Salpetersäure, so scheidet sich ein roter, voluminöser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der vermutlich salpetrigsaures Indol ist, da er, mit Wasser oder Alkalien gekocht, Indol gibt. Die Analysen gaben bisher keine gut stimmenden Zahlen. Die rote Verbindung löst sich in Alkohol, wird dabei aber wie es scheint zersetzt. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung erhält man große Nadeln eines anderen roten Körpers. Die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung färbt einen Fichtenspan in kurzer Zeit kirschrot; die Farbe geht aber nach einiger Zeit in ein schmutziges Braunrot über. Durch diese Reaktion und durch das Verhalten der wässerigen Lösung gegen salpetrige Säure lassen sich die kleinsten Mengen des Indols nachweisen.

56. Mit A. Emmerling: Reduktion des Isatins zu Indigblau.

(Berlin; Ber. 3, 514 [1870].)

Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos ist unstreitig die Herstellung desselben aus dem Isatin. So lange man das Isatin nur bis zum Isatyd reduzieren konnte, lag die Vermutung nahe, daß man durch eine weitergehende Reduktion diese Aufgabe würde lösen können. Als aber durch die Arbeiten von Knop und dem Einen von uns eine ganze Reihe weiterer Reduktionsprodukte bekannt geworden und es gelungen war, sogar den ganzen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne daß auf diesem langen Wege eine Reaktion beobachtet worden, die zum Indigblau geführt hätte, da wurde die Hoffnung auf die künstliche Darstellung des Farbstoffes in immer weitere Fernen gerückt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man bisher zur Reduktion des Isatins angewendet hat, so ergibt sich, daß alle Wasserstoff zuführende sind und daß man keinen Körper dazu benutzt hat, der imstande ist, Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme darzubieten.

Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht auf Erfolg bieten und in der Tat hat das Experiment gezeigt, daß es zur Reduktion des Isatins zu Indigblau nötig ist, den Wasserstoff ganz auszuschließen, da man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe hineingerät, welche nicht mehr zum Indigo führt. Ein Reagens, welches diese Bedingungen erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor. Erhitzt man Isatin damit im Wasserbade auf 100°, so erhält man durch Auflösen der Flüssigkeit in Wasser eine Lösung, welche Indigblau an der Luft absetzt. Noch besser gelingt diese Reaktion, wenn man Chloracetyl hinzufügt. Das Chloracetyl kann begreiflicherweise nicht redu-

zierend wirken und im reinen Zustande angewendet gibt es auch keine Spur von Indigblau, wenn es frei von Phosphor und Dreifachchlorphosphor ist, aber in Verbindung mit diesen Substanzen wirkt es günstig auf den Verlauf der Reaktion ein. Wir erklären uns diesen Vorgang so, daß das Chloracetyl einerseits als Lösungsmittel des Isatins dient und andererseits vermutlich eine Essigsäureverbindung des Indigblaus erzeugt, die vielleicht zugleich auch phosphorige Säure enthält und durch Wasser in Indigweiß übergeführt wird, welches endlich durch Oxydation an der Luft Indigblau liefert.

Zur Darstellung des Indigblaus aus Isatin verfährt man am besten so, daß das feingeriebene Isatin mit dem 50 fachen Gewichte eines aus gleichen Teilen Dreifachchlorphosphor und Chloracetyl bestehenden Gemisches und mit etwas Phosphor in einem zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Stunden auf 75 bis 80° erwärmt wird. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird dann in viel Wasser gegossen, die Lösung filtriert und in einer offenen Schale 24 Stunden stehen gelassen. Die hellgrüne Flüssigkeit wird allmählich blau und setzt ein dunkelblaues, körniges Pulver ab. Dieses wird von der klaren gelben Mutterlauge abfiltriert und mit Alkohol zur Entfernung eines darin löslichen roten Farbstoffes gewaschen. Das so erhaltene blaue Pulver ist in kaltem Alkohol nicht, in heißem etwas mit blauer Farbe löslich, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen in Blau übergeht, durch Zusatz von Wasser wird daraus eine rein blaue Lösung erhalten. Die Substanz verflüchtigt sich in purpurnen Dämpfen, die sich zu großen, schwärzlich metallglänzenden Nadeln verdichten; sie gibt auf Papier einen intensiv blauen Strich und zeigt gerieben starken Kupferglanz, kurz, es ist Indigblau. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren etwa 10 bis 20 Proz. des angewendeten Isatins. Sehr kleine Abweichungen davon bewirken übrigens eine große Verschiedenheit in der Ausbeute, unter Umständen bildet sich beinahe nur der rote Farbstoff. Chloracetyl, welches mit Dreifachchlorphosphor dargestellt ist und noch etwas von diesem Körper enthält, gibt ebenfalls etwas Indigblau, ebenso Dreifachchlorphosphor allein, wahrscheinlich weil der letztere immer Spuren von Phosphor enthält.

Der rote Farbstoff ist dem Indigblau sehr ähnlich, er sublimiert aber leichter in feinen, rötlichen Nadeln, die sich zu einer wolligen Masse verdichten und, in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, eine rein rote Flüssigkeit geben. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol etwas löslich mit einer intensiv roten Farbe. Wir wollen diesen Farbstoff, der nichts mit dem Indigrot gemein hat und Seide ähnlich wie Fuchsin färbt, Indigpurpurin nennen, weil er in einem ähnlichen Verhältnisse zu Indigblau steht, wie das Purpurin zum Alizarin. Beachtenswert ist übrigens noch, daß die durch Auflösen des Produktes der Reaktion in Wasser erhaltene grüne Flüssigkeit sich ganz so verhält wie nach Schunks Beschreibung die mit einer Säure versetzte Lösung

des Indicans. Schunk beobachtete, daß beim Erhitzen dieser Lösung sich zuerst eine blaue Färbung einstellte, die beim weiteren Erwärmen in Rot überging, während sich purpurfarbene Flocken abschieden. Diese Flocken gaben an Alkohol einen roten Farbstoff, Indirubin genannt, ab, der für sich erhitzt, in purpurnen Dämpfen sich verflüchtigte, und hinterließen nach dem Auswaschen reines Indigblau. Es scheint demnach, als ob in der Indigopflanze der Farbstoff in einer ähnlichen Verbindung mit einer zuckerartigen Substanz ist, wie in dem künstlichen Produkt mit Essigsäure oder phosphoriger Säure. Daß das natürliche Indigblau das Indigpurpurin nicht enthält, beruht wahrscheinlich auf den Bedingungen, welche bei der Indiggärung vorhanden sind.

Das Dioxindol liefert bei der Behandlung mit Chloracetyl, Dreifachchlorphosphor und Phosphor auch etwas und zwar sehr reines Indigblau. Dies erscheint als eine sehr glatte Reaktion, wenn man die Formeln beider Körper vergleicht; in der Tat braucht das Dioxindol nur ein Wasser zu verlieren, um einen Körper von der Zusammensetzung des Indigblaus zu geben. Aber schon Knop hat gefunden, daß das Dioxindol zwar leicht Wasser abgibt und in einen Körper von der Zusammensetzung des Indigblaus übergeht, daß diese Substanz indessen nur isomer damit und identisch mit Laurents Indin ist. So bildet sich z. B. beim Kochen einer Lösung des Dioxindols in Glycerin Indin in reichlicher Menge, welches übrigens verschieden von dem oben beschriebenen Purpurin ist. Man sieht hieraus also, daß das neue Reagens auch in diesem Falle eine andere Wirkung ausübt wie die sonst angewendeten Mittel zur Wasserentziehung und daß es weiterer Versuche bedarf, um diese Verschiedenheit aufzuklären.

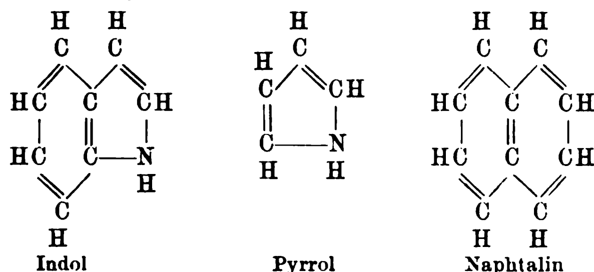
Die Synthese des Indigblaus ist jetzt um ein Bedeutendes erleichtert. Wir haben in einer früheren Mitteilung gezeigt, daß man Indol aus Zimtsäure darstellen kann. Wir fügen hinzu, daß wir es in derselben Weise, aber leider nur in Spuren, aus dem Binitronaphtalin gewonnen haben. Es wäre also nur nötig, das Indol in Isatin zu verwandeln. Hoffentlich wird es aber gelingen, einen kürzeren Weg aufzufinden und auf eine einfache Weise Isatin oder Indigblau direkt darzustellen.

Was die Formel des Isatins betrifft, so spricht die Leichtigkeit, mit der demselben Sauerstoff durch Phosphor entzogen wird, dafür, daß der Sauerstoff in einer lockeren, vielleicht dem Chinon ähnlichen Form darin enthalten ist, wie wir dies schon in den Ber. 1869, S. 681 ausgesprochen haben, und daß das Isatin also nicht das innere Amid der Benzolamidooxalsäure ist, wie Kekulé (Ber. 1869, S. 748) annimmt.

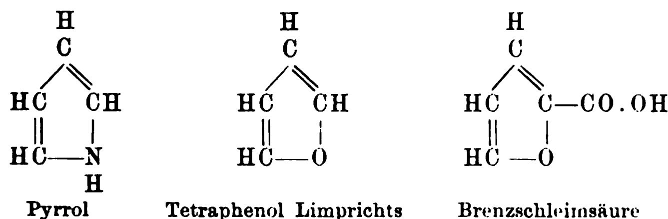
Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch eine Bemerkung über die Beziehungen des Indols zum Pyrrol machen. Nach den Versuchen von Victor Meyer ist es unzweifelhaft, daß den sogenannten Metaverbindungen, also z. B. der Salicylsäure, die Stellung 1,2 zukommt. Konstruiert

man danach die Formel des Indols, welches jedenfalls eine Metaverbindung ist, so bekommt man die weiter unten ausgeführte.

Geht man in dieser Formel in der Seitenkette herum, indem man die beiden Affinitäten, durch welche der Nebenring mit dem Reste des Benzols zusammenhängt, durch 2 At. Wasserstoff ersetzt, so bekommt man die Formel des Pyrrols, C_4H_5N, so daß das Indol danach aus Benzol und Pyrrol zusammengesetzt wäre, gerade wie das Naphtalin aus zwei Benzolringen:



Diese Formel des Pyrrols stimmt sehr wohl mit dem Verhalten desselben gegen Kalium überein, da Lubavin gezeigt hat, daß dieses Metall leicht einen Wasserstoff ersetzt und selbst wieder durch Äthyl vertreten wird. Es lassen sich damit auch die sauerstoffhaltigen Derivate der Brenzschleimsäure leicht in Einklang bringen, wenn man die Gruppe NH durch O ersetzt:



---

106. Mit Heinrich Caro: Indol aus Äthylanilin.

(München; Ber. 10, 692 [1877].)

Herr R. Nietzki teilt in seiner Mitteilung „über das Verhalten einiger Anilinderivate beim Durchleiten durch glühende Röhren“ mit, daß er bei Anwendung von Dimethylanilin Benzonitril erhalten habe und beabsichtige, diesen Versuch beim Äthylanilin zu wiederholen, um zu sehen, ob dabei in ähnlicher Weise das Nitril der Phenylessigsäure gebildet würde.

Hierdurch sehen wir uns veranlaßt, die Mitteilung zu machen, daß der Eine von uns schon einige Zeit vor dem Einlaufsdatum der

Nietzkischen Notiz den betreffenden Versuch mit Äthylanilin angestellt und dabei Indol erhalten hat.

Wir beabsichtigen durch diese Veröffentlichung nicht, Herrn Nietzki bei der Durchforschung des von ihm gewählten Arbeitsfeldes hinderlich zu sein, sondern wünschen nur die Berechtigung zu haben, die Bildung des Indols aus Anilinderivaten zu verfolgen und das nach dieser Methode voraussichtlich leichter zugängliche Indol einer genaueren Untersuchung unterwerfen zu dürfen, nachdem der Eine von uns, wegen der Schwierigkeit, das Material zu beschaffen, die Untersuchung dieses Körpers längere Zeit hat ruhen lassen müssen.

---

109. Mit Heinrich Caro: Über die Synthese des Indols aus Abkömmlingen des Anilins.

(München; Ber. 10, 1262 [1877].)

In einer früheren Mitteilung haben wir angekündigt, daß beim Durchleiten von Äthylanilindämpfen durch ein glühendes Rohr Indol entsteht. Weitere Versuche haben nun gezeigt, daß auch andere ähnliche Abkömmlinge des Anilins Indol liefern und zwar in sehr verschiedenen Mengen:

Monoäthylanilin	Spuren
Diäthylanilin	etwas bessere Ausbeute
Methyläthylanilin	
Acetyläthylanilin	
Dimethylorthotoluidin	ziemlich gute Ausbeute
Diäthylorthotoluidin	reichliche Ausbeute

Diäthylparatoluidin liefert dagegen gar kein Indol.

Das beste Ausgangsmaterial ist hiernach das Diäthylorthotoluidin, welches in folgender Weise verarbeitet wurde. Durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes und auf eine Strecke von etwa 40 cm in einem Kohlenofen zur Rotglut erhitztes Porzellanrohr werden die Dämpfe von dieser Substanz möglichst schnell hindurchgeleitet. Es entweichen Ströme eines brennbaren Gases, welches übrigens bisher noch nicht untersucht worden ist, und in der Vorlage sammelt sich ein braunes, stark nach Blausäure riechendes Öl an. Dasselbe wird mit verdünnter Natronlauge versetzt und im Dampfstrom destilliert, bis das Übergehende mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumnitrit nicht mehr eine rote Fällung gibt, und das Destillat mit Äther extrahiert. Das so erhaltene Öl enthält außer Indol im wesentlichen unzersetztes Äthyltoluidin, ein Nitril — wohl das der Orthotoluylsäure — und eine harzige Substanz. Zur Reinigung des Indols kann man nun zwei Wege einschlagen.

Man destilliert das Öl mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Äthyltoluidin und die harzartige Substanz zurückgehalten werden. Dieser letztere Körper ist noch nicht näher untersucht, verdient aber wohl

Beachtung. Er ist mit Wasserdämpfen, allerdings ziemlich schwer, flüchtig und verdichtet sich dabei zu einer farblosen Masse. Beim Kochen mit Salzsäure wird er rot und verliert die Flüchtigkeit, ein Verhalten, welches auf einen aromatischen Abkömmling des Pyrrols hinweist. Das Destillat wird nun von neuem mit Äther aufgenommen und mit Kali lange Zeit gekocht, bis das Nitril zerstört ist, der Rückstand endlich mit Ligroin extrahiert, nach dessen Verdunsten das Indol kristallinisch zurückbleibt.

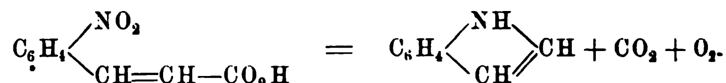
Sehr viel schneller gelangt man zum Ziel, wenn man die schönen Eigenschaften der Pikrinsäureverbindung des Indols zu Hilfe nimmt. Bringt man Indol und Pikrinsäure, beide in Benzol gelöst, zusammen, so scheiden sich lange, rote, stark glänzende Nadeln dieser Verbindung ab, welche in kaltem Benzol schwer, in heißem leicht löslich sind und gut daraus umkristallisiert werden können. Ein Zusatz von Benzonitril verhindert die Ausscheidung, setzt man aber Ligroin hinzu, so fällt die Substanz in Form eines gelbroten Niederschlages heraus. Demnach wurde folgendermaßen verfahren. Das aus 150 g erhaltene Rohprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge destilliert, das Ätherextrakt des Destillats mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die gesamte Masse mit Ligroin extrahiert. Der auf Zusatz der Benzolpikrinsäurelösung entstandene reichliche Niederschlag wurde nun mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Die oben erwähnte harzige Substanz wird auf diese Weise entfernt, sie geht zwar in den ersten Pikrinsäureniederschlag über, bleibt aber beim Umkristallisieren in der Mutterlauge. Auf diese Weise wurden aus 150 g Äthyltoluidin 20 g der allerdings noch nicht ganz reinen Pikrinsäureverbindung erhalten. Zur Zersetzung derselben bedient man sich des Ammoniaks, weil Kali und Natron, besonders beim Erwärmen, verändernd einwirken, und kann dann entweder im Dampfstrom destillieren, oder mit Ligroin ausschütteln. Das so erhaltene Produkt wird, wenn nötig, noch einmal mit wenig verdünnter Salzsäure behandelt und dann entweder aus kochendem Wasser oder durch Behandeln mit Ligroin umkristallisiert. Aus Wasser kristallisiert das so erhaltene Indol in den bekannten Blättchen, welche genau bei 52° schmelzen und alle Eigenschaften der aus Indigo gewonnenen Substanz zeigen. Aus Ligroin kristallisiert es beim Verdunsten desselben in großen, gekrümmten Blättern von prachtvollem Atlasglanz. Die Ausbeute an reinem Indol hat bis jetzt ungefähr 3 bis 5 Proz. betragen, indessen ist zu erwarten, daß dieselbe durch genaueres Studium der Bedingungen seines Entstehens noch vergrößert werden wird.

Die hier beschriebene Reaktion steht in nahem Zusammenhange mit der von Baeyer und Emmerling[1]) beobachteten Bildung des Indols beim Erhitzen von Nitrozimtsäure mit Kali und Eisenfeilspänen. Zunächst hat bekanntlich Beilstein[2]) nachgewiesen, daß dieselben, wie

---

[1]) Ber. 2, 679. — [2]) Lieb. Ann. 163, 141.

sie auch vermutet, wirklich Orthonitrozimtsäure in Händen gehabt zu haben. Der Vorgang selbst ist, wenn die von Baeyer a. a. O. aufgestellte Formel des Indols richtig ist, durch folgende Gleichung auszudrücken:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH{=}CH{-}CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ CH\end{matrix}\right\rangle CH + CO_2 + O_2.$$

Es ist also Kohlensäure abgespalten worden und die zurückbleibende Styrolseitenkette hat sich mit dem in der Orthostellung befindlichen Stickstoff verbunden, wie es die schon im Jahre 1866 von Baeyer ausgesprochene Theorie der Indigokörper verlangt[1]).

Die Bildung des Indols aus Äthylanilin ist gewissermaßen das Gegenstück zu dieser Reaktion, hier steht die C_2-Gruppe im Zusammenhange mit dem Stickstoff und greift in der Orthostelle in das Benzol ein. Die Entstehung aus dem Orthotoluidin endlich gleicht wieder mehr der Zimtsäurereaktion, da das am Benzol sitzende Methyl sich durch Vermittelung des am Stickstoff befindlichen Methyls mit dem schon in der Orthostellung befindlichen Stickstoff verbindet. Man könnte in dieser Beziehung zweifelhaft sein, ob bei der Zersetzung des Diäthylorthotoluidins das Äthyl die Methylgruppe im Benzol verdrängt, so daß die letztere gewissermaßen nur platzanweisend wirken würde, oder ob die Äthylgruppe in zwei Teile zerfällt und mit der einen Hälfte mit dem Methyl im Benzol in Verbindung tritt. Letztere Ansicht wird durch die Indolbildung aus Methyltoluidin wahrscheinlicher, wir möchten aber noch einiges experimentelle Material sammeln, ehe wir diesen Punkt, sowie den Einfluß, welchen die Anzahl und die Natur der fetten Kohlenwasserstoffgruppen auf den Verlauf des Vorganges ausübt, und endlich die Konstitution des Indols einer theoretischen Betrachtung unterwerfen.

Herrn Suida, welcher uns bei der Ausführung dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank und behalten uns die weitere Verfolgung des Gegenstandes vor.

---

117. Synthese des Oxindols.

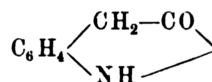
(München; Ber. 11, 582 [1878].)

Kekulé[2]) hat bekanntlich im Jahre 1869 die Ansicht ausgesprochen, daß Isatinsäure Orthoamidophenylglyoxalsäure und Isatin das innere Anhydrid derselben ist. Gleichzeitig kündigte er an, daß er damit beschäftigt wäre, Orthoamidophenylessigsäure und daraus durch

[1]) Vgl. einerseits Lieb. Ann. 140, 4, und Ber. 2, 679, und andererseits Ladenburg, Ber. 10, 1127 und 1131. — [2]) Ber. 2, 748 (1869).

Oxydation Isatin darzustellen. Mit demselben Problem haben sich später Wachendorff[1]), Claisen[2]) und Bedson[3]) beschäftigt, ohne bisher das gewünschte Resultat zu erzielen. Andererseits hatte Radziszewski[4]) schon vor der Kekuléschen Veröffentlichung eine Orthonitrophenylessigsäure angekündigt, welche er im nächsten Jahre näher beschrieben hat. Der Umstand, daß Radziszewski diese Säure nur in sehr geringer Quantität erhalten konnte, scheint die genannten Chemiker von der Wiederholung ihrer Versuche abgehalten zu haben, welche sie, wenn auch nicht zum Isatin, so doch zum Oxindol geführt haben würde, was für die Aufklärung der Natur der Indigogruppe wohl von derselben Bedeutung ist. Die Orthonitrophenylessigsäure bildet sich nämlich bei der direkten Nitrierung der Phenylessigsäure in der Wärme nicht nur in beträchtlicher Quantität, sondern es ist auch ihr Reduktionsprodukt identisch mit Oxindol.

Daß Oxindol nichts anderes sein kann als das innere Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure, wurde zunächst auf einem anderen Wege gefunden. Herr Suida hatte auf meine Veranlassung die Frage in Angriff genommen, ob unter Voraussetzung der Richtigkeit der Kekuléschen Isatinformel bei der Reduktion des Isatins zu Oxindol eine oder zwei CO-Gruppen reduziert werden, und ob in dem ersteren Falle das am Benzol liegende oder das andere CO verändert würde. Die analytische Behandlung dieses Problems hat, wie man aus der folgenden Mitteilung[5]) ersehen wird, zu dem Schluß geführt, daß das Oxindol die Formel



besitzen muß, ein Resultat, welches sofort auf synthetischem Wege die erfreulichste Bestätigung fand, indem die Orthoamidophenylessigsäure bei der Neutralisation einer sauren Lösung ohne weiteres als inneres Anhydrid erhalten wird mit allen Eigenschaften des aus dem Indigo dargestellten Oxindols.

Die Darstellung des Oxindols aus der Phenylessigsäure ist eine höchst einfache Operation. Die Säure wird durch Eintragen in rauchende, im Wasserbade erwärmte Salpetersäure nitriert, das nach dem Verjagen der Salpetersäure erhaltene Gemisch isomerer Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure reduziert, und die Flüssigkeit nach dem Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff konzentriert. Die saure Flüssigkeit wird nun mit Marmor neutralisiert und mit gefälltem, kohlensaurem Baryt kurze Zeit gekocht. Die isomeren Amidosäuren bilden hierbei Barytsalze, die Orthosäure dagegen nicht, weil sie in Form des Anhydrids in Lösung

[1]) Lieb. Ann. 185, 261. — [2]) Ber. 10, 431 (1877). — [3]) Ber. 10, 530, 1657 (1877). — [4]) Ber. 2, 207 (1869); 3, 648 (1870). — [5]) W. Suida: Über das Isatin und seine Derivate, Ber. 11, 584.

ist. Äther extrahiert dasselbe daher ohne weiteres in reinem Zustande. Das so erhaltene Oxindol zeigt den Schmelzpunkt 120°, gibt mit Zinkstaub erhitzt Indol, und liefert mit salpetriger Säure das durch seine Farbreaktionen charakteristische Nitrosooxindol.

Die Analyse der aus Wasser umkristallisierten Substanz ergab folgende Zahlen:

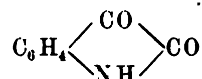
	Berechnet für C_8H_7NO	Gefunden
C	72,18	72,19
H	5,26	5,06

---

118. W. Suida: Über das Isatin und seine Derivate.

(München; Ber. **11**, 584 [1878].)

Nimmt man mit Kekulé[1]) an, daß das Isatin die Formel



besitzt, so kann man zweifelhaft sein, in welcher Weise der Wasserstoff sich bei der Reduktion an die COCO-Gruppe anlagert. Kekulé sagt darüber (Ber. 2, 749): „Die bei Reduktion des Isatins entstehenden Produkte lassen verschiedene Deutung zu. Das Dioxindol ist vielleicht ein Aldehyd, beim Oxindol hat wohl schon direktere Bindung des Kohlenstoffs stattgefunden.“ Baeyer hat dagegen a. a. O. Dioxindol und Oxindol als geschlossene Ketten formuliert, in denen beide C-Atome der COCO-Gruppe der reduzierenden Einwirkung unterworfen sind. Die Schwierigkeit, welche die Beantwortung dieser Frage mit sich bringt, ist indessen nur solange vorhanden, als man von dem Isatin ausgeht und würde fortfallen, wenn es gelänge, die Isatinsäure zu Dioxindol und Oxindol zu reduzieren, da in der Formel derselben,



[1]) Meine Formel des Isatins (Ber. 2, 681)



unterscheidet sich nicht wesentlich von der Kekuléschen. Ich habe sie damals nur deshalb der einfacheren, von Kekulé gleichzeitig aufgestellten, vorgezogen, weil das Isatin einen chinonartigen Charakter zeigt. Noch heute bin ich zweifelhaft, welche die richtige ist, weil bei der Anhydridbildung der Amidophenylglyoxalsäure eine solche Verschiebung der COCO-Gruppe wohl denkbar ist, eine Frage, welche ähnlich beim Phenanthrenchinon zu stellen ist. Dagegen ist Kekulés Isatinsäureformel unzweifelhaft die allein richtige, in bezug auf das Dioxindol und das Oxindol haben wir uns beide geirrt.

Baeyer.

die beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette in zwei verschiedenen Formen vorkommen, welche sich bei der Reduktion verschieden verhalten, indem die CO-Gruppe im allgemeinen viel leichter reduziert wird als die Carboxylgruppe. Da nun aber die Isatinsäure in alkalischer Lösung nicht reduzierbar erscheint, während sie in saurer Lösung in Isatin übergeht, so bedurfte es zur Ausführung dieser Aufgabe eines Kunstgriffes, welcher darin besteht, die Isatinsäure durch Einführung einer sauren Gruppe in das NH_2 auch in saurer Lösung beständig zu machen.

Isatin geht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Acetylisatin über, welches, in Kali gelöst, acetylisatinsaures Kali liefert. Die hieraus durch Säuren abgeschiedene, beständige Acetylisatinsäure bindet bei der Reduktion 2 At. Wasserstoff, ohne Sauerstoff zu verlieren, das entstehende Produkt kann daher nicht ein Aldehyd sein, sondern muß mit der Acetylorthoamidomandelsäure identisch sein, welche zum Oxindol offenbar in derselben Beziehung steht wie die Acetylisatinsäure zum Isatin,


$$CH(OH)CO_2H \,.\, C_6H_4 \,.\, NH(C_2H_3O).$$

Behandelt man nun diese Substanz mit Jodwasserstoff, so erhält man nach ganz kurzem Kochen Oxindol, unter gleichzeitiger Elimination der Acetylgruppe und Reduktion des Hydroxyls. Auch in diesem Falle kann es nicht zweifelhaft sein, wo die Reduktion stattgefunden hat, da die alkoholische Gruppe der Mandelsäure jedenfalls leichter angegriffen wird als das Carboxyl. Es kann also nur Orthoamidophenylessigsäure entstanden sein, welche durch freiwillige Wasserabspaltung das Oxindol liefert:



Orthoamidophenylessigsäure — Oxindol

Die Synthese des Oxindols aus Phenylessigsäure hat die Richtigkeit dieses Raisonnements vollständig bestätigt.

Acetylisatin.

Erhitzt man 1 g Isatin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler drei bis vier Stunden und läßt dann abkühlen, so erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Man preßt nun am besten die Kristalle zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge ab und kristallisiert dieselben mehrmals aus Benzol um. Man erhält so gelbe, prismatische Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen. Beim Kochen mit Wasser bilden sie schon Isatin zurück, leichter noch mit Salzsäure. Von kalter Natronlauge werden sie verändert, heiße Natronlauge bildet isatinsaures Natron. Der Schmelzpunkt liegt bei 141°.

Die Analyse ergab die Formel für Acetylisatin, $C_{10}H_7NO_3$.

Acetylisatinsäure.

Löst man Acetylisatin in verdünnter, kalter Natronlauge auf und fällt sofort mit Schwefelsäure aus, so erhält man ein gelbes Kristallmehl, das mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Die so erhaltene Substanz bildet farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Äther und Benzol leichter löslich sind und bei 160° C schmelzen. In Natronlauge lösen sich die Kristalle, verändern sich jedoch schon nach kurzem Stehen. Das Bleisalz und das Silbersalz sind weiße Niederschläge.

Die Analyse gibt stimmende Zahlen mit der Formel der Acetylisatinsäure, $C_{10}H_9O_4N$. Salzsäure bildet beim Kochen mit dieser Säure Isatin zurück.

Reduktion der Acetylisatinsäure.

Löst man Acetylisatinsäure in Essigsäure auf und trägt gewöhnliches, dreiprozentiges Natriumamalgam ein und sorgt dafür, daß die Lösung immer sauer ist, so wird die Acetylisatinsäure zu einer neuen Säure reduziert. Die Reaktion ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe beim Kochen mit Salzsäure keine Isatinfarbe mehr gibt.

Man gewinnt nun diese Säure am besten so rein, daß man die ganze Masse im Wasserbade eindampft, dann in wenig Wasser löst und mit salpetersaurem oder essigsaurem Blei die Säure in das schwer lösliche Bleisalz verwandelt, welches als kristallinischer, farbloser Niederschlag zu Boden fällt. Der gesammelte Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, sodann in Wasser suspendiert und das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat wird eingedampft und der Kristallisation überlassen. Es scheiden sich nach einiger Zeit farblose, sternförmig gruppierte Nadeln aus, die durch nochmalige Verwandlung in die Bleiverbindung und Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff rein erhalten wurden.

Die Kristalle schmelzen bei 142° C, sind in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, dagegen in Äther schwer und in Ligroin ganz unlöslich. In Natronlauge lösen sich die Kristalle sehr leicht, beim Kochen mit Salzsäure geben sie kein Isatin mehr.

Die Analyse ergab:

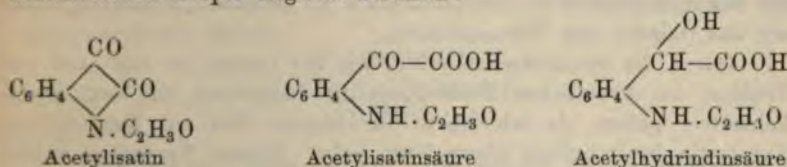
	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	57,41 Proz.	57,22 Proz.
H	5,26 „	5,62 „

Versucht man nun diese Säure, die ich kurzweg Acetylhydrindinsäure nennen will, weiter zu reduzieren, sei es mit Jodwasserstoff und Phosphor, sei es mit Natriumamalgam, so tritt immer Abspaltung der Acetylgruppe ein, und die offene Kette schließt sich wieder. Bei diesen Reduktionen tritt nämlich stets neben Essigsäure Oxindol auf, das an

seinem Schmelzpunkte (120° C) sowie an der charakteristischen Nitrosoreaktion als solches erkannt wurde.

Die Einführung der Acetylgruppe in das Dioxindol als auch in das Oxindol gelingt leicht, und ich habe aus dem Acetyloxindol, das bei 130° C schmilzt und auf dem Wasserbade bereits in schönen Nadeln sublimiert, durch Lösen in Natronlauge, Ansäuern der Flüssigkeit und Ausschütteln derselben mit Ligroin, einen neuen, in Nadeln kristallisierenden Körper erhalten, mit dessen näherem Studium ich noch beschäftigt bin.

Die oben angeführten Formeln zugrunde legend erhält man für die beschriebenen Körper folgende Struktur:



Acetylisatin — Acetylisatinsäure — Acetylhydrindinsäure

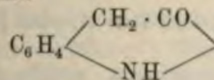
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

120. Synthese des Isatins und des Indigblaus.

(München; Ber. 11, 1228 [1878].)

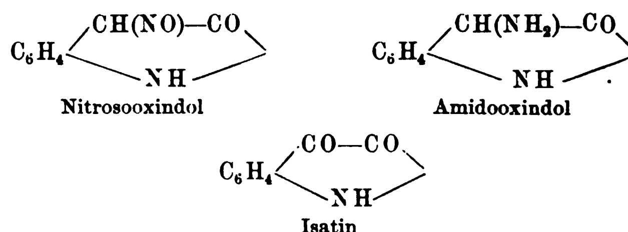
In der Mitteilung über die „Synthese des Oxindols" [1]) habe ich gezeigt, daß dieser Körper identisch mit Orthoamidophenylessigsäure ist, und daß ihm die Formel



zukommt. Um die Synthese des Isatins zu bewerkstelligen, ist es daher nur noch nötig, den Weg, welcher vom Isatin zum Oxindol geführt hat, in umgekehrter Richtung zu durchlaufen, d. h. die CH_2-Gruppe durch Oxydation in CO umzuwandeln. Da dieses auf direktem Wege nicht gelingen wollte, wurde versucht, das CH_2 durch Einführung von Cl oder Br leichter angreifbar zu machen.

Alle Versuche in dieser Richtung scheiterten indessen und sind auch jetzt überflüssig geworden. Das von mir und Knop beschriebene Nitrosooxindol enthält nämlich die Nitrosogruppe an der gewünschten Stelle, und oxydiert man das daraus gewonnene Amidooxindol mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder auch mit salpetriger Säure, so erhält man ganz glatt Isatin, folgenden Formeln entsprechend:

[1]) Ber. 11, 582 (1878).



Daß die Nitrosogruppe im Nitrosooxindol in der fetten Seitenkette sitzt, ist sehr beachtenswert und liefert einen neuen Beweis für die große Ähnlichkeit im Verhalten der Isatin- und der Alloxangruppe, da der Malonylharnstoff zu der Violursäure in derselben Beziehung steht wie das Oxindol zum Nitrosooxindol.

Durch die synthetische Darstellung des Isatins ist nun auch das Problem der künstlichen Darstellung des Indigblaus aus dem Steinkohlenteer gelöst, da ich schon vor längerer Zeit mit Emmerling das Isatin in Indigblau übergeführt habe. Neuere Versuche, welche indessen noch ganz vorläufiger Natur sind, zeigen übrigens, daß man auch aus der Hydrindinsäure und dem Amidooxindol mit Hilfe von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid Indigblau gewinnen kann.

Ich kann diese Mitteilung nicht schließen, ohne den Herren J. B. Burkhardt und W. Suida für die eifrige und erfolgreiche Unterstützung zu danken, welche sie mir bei der Ausführung der für die Erreichung dieses so lange angestrebten Zieles notwendigen Arbeiten gewährt haben.

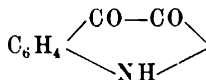
---

121. Synthese des Indigblaus.

(München; Ber. 11, 1296 [1878].)

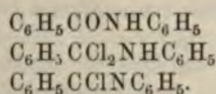
In der Kette von Operationen, welche nach meinen früheren Mitteilungen von der Phenylessigsäure zum Indigblau führen, ließ nur das letzte Glied, die Überführung von Isatin in Indigblau, sowohl in bezug auf die Klarheit des Vorganges als auch betreffs der Ausbeute noch viel zu wünschen übrig. Das Reagensgemisch, aus Dreifachchlorphosphor, Acetylchlorid und Phosphor bestehend, welches von Emmerling und mir zur Reduktion des Isatins angewendet worden ist, kann nach verschiedenen Seiten hin wirken, und das erhaltene Produkt ist keineswegs reines Indigblau, sondern besteht zum größten Teil aus Indigpurpurin.

Wenn man sich die Aufgabe stellt, das Isatin



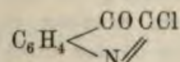
in Indigblau überzuführen, so ist zunächst zu beachten, daß alle gewöhnlichen Reduktionsmittel sich ausschließlich auf die CO-Gruppe

werfen, welche unmittelbar mit dem Benzol verbunden ist. Da nun die sehr zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung angestellt sind, niemals auch nur Andeutungen einer Bildung von Indigblau gegeben haben, so ist man zu dem Schlusse berechtigt, daß es zur Lösung dieser Aufgabe nötig ist, die andere CO-Gruppe, welche mit dem NH in Verbindung steht, zu desoxydieren. Hierdurch ist in der Tat der Schlüssel des Rätsels gefunden. Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Säureamide, zu denen ja auch das Isatin gehört, bietet nach Wallachs Untersuchungen ein sicheres Mittel dar, um den Sauerstoff einer am Stickstoff sitzenden CO-Gruppe durch Cl zu ersetzen. Das Isatin ist in bezug auf die Situation des CO zu vergleichen mit dem Benzanilid, welches, mit PCl_5 behandelt, erst das Amid- und dann das Imidchlorid liefert:



$$C_6H_5CONHC_6H_5$$
$$C_6H_5CCl_2NHC_6H_5$$
$$C_6H_5CClNC_6H_5.$$

Erwärmt man Isatin mit PCl_5 ganz gelinde, so tritt leicht eine lebhafte, mit HCl-Entwickelung verbundene Reaktion ein, indem sich die Masse braunrot färbt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine bräunlich gelbe Masse ab, die in kohlensaurem Kali nicht löslich ist, dagegen mit Kali wieder Isatin gibt. Obgleich diese Substanz wegen der Schwierigkeit, sie in reinem Zustande darzustellen, noch nicht analysiert ist, dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß sie das Imidchlorid des Isatins ist und die Formel:



$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} CO\,CCl \\ N \mathbin{/\!\!/} \end{matrix} \right.$$

besitzt.

Dieses Isatinchlorid liefert nun durch Reduktion Indigblau. Man kann hierbei verschieden verfahren. Wirft man auf das Reaktionsprodukt von PCl_5 und Isatin ein Stückchen gelben Phosphors und erwärmt gelinde, so geht die rote Farbe der Masse in Grün über. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach kurzem Kochen Indigblau ab. Löst man das Chlorid in Alkohol und behandelt es mit wenig Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht durch Aufkochen der mit Wasser versetzten Flüssigkeit dieser Farbstoff ebenfalls. Am glattesten verläuft die Bildung des Indigos bei Anwendung von Schwefelammonium. Die durch Einwirkung von PCl_5 auf Isatin erhaltene Masse wird zuerst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron gewaschen, und der Rückstand sofort in einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium gelöst. Beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit grün und wird auf Wasserzusatz und wiederholtes Kochen bläulich, indem sich schwere Flocken von Indigblau aus der von ausgeschiedenem Schwefel milchig gewordenen Flüssigkeit absetzen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr beträchtlich, jedoch ist das Indigblau auch hierbei, wie es scheint, stets von kleineren

oder größeren Mengen von Indigpurpurin begleitet. Wenn es daher auch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muß, die günstigsten Bedingungen festzustellen, so ist doch das Problem einer leichten und sicheren Überführung des Isatins in Indigblau als gelöst zu betrachten.

Was die Formel des Indigblaus betrifft, so möchte ich die Diskussion derselben verschieben, bis die bei der Bildung des Farbstoffes stattfindenden Vorgänge genau erforscht sind.

---

125. Über die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Isatin und verwandte Substanzen.

(München; Ber. 12, 456 [1879].)

In der letzten Mitteilung über die Synthese des Indigblaus[1]) habe ich ein Chlorid des Isatins beschrieben, welches durch Reduktion in Indigblau übergeführt werden kann. Dieses Chlorid ist seitdem in kristallisiertem Zustande erhalten und analysiert worden.

Isatinchlorid.

5 g Isatin werden mit 6 bis 7 g Fünffachchlorphosphor und 8 bis 10 g trockenem Benzol in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der sehr lebhaften Salzsäureentwickelung ist alles Isatin gelöst und eine dunkelbraune Flüssigkeit entstanden, welche beim Erkalten zu einem Brei von braunen Nädelchen erstarrt. Dieselben werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, sofort mehrmals mit Ligroin ausgewaschen und im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu die von der Theorie verlangte, 4 g anstatt 5,5 g.

Das Isatinchlorid ist mit brauner Farbe leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und in Ligroin. Es verschmiert sich zum größten Teil beim Versuch, es umzukristallisieren, zersetzt sich vollständig beim Stehen an feuchter Luft und beim Erwärmen auf 100°, schmilzt unter Zersetzung gegen 180°.

Die Analyse konnte nur annähernde Zahlen geben, da die Substanz nicht phosphorfrei erhalten werden konnte und beim Glühen nach vorhergegangenem Anfeuchten etwa 6 Proz. Phosphorsäure hinterließ. Berechnet man den Phosphor als Phosphoroxychlorid, so ergibt sich folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	55,66	58,01
H	2,81	2,42
Cl	21,80	21,45

---

[1]) Ber. 11, 1296.

Trotz dieser Ungenauigkeit reichen die gefundenen Zahlen indessen doch hin, um die früher aus theoretischen Gründen angenommene Formel C_8H_4ClNO als richtig erscheinen zu lassen.

Indigblau aus Isatinchlorid.

Zur Darstellung von Indigblau aus Isatinchlorid eignen sich folgende zwei Methoden am besten.

Isatinchlorid wird in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist, unter Umschütteln eingetragen. Die anfangs von unzersetztem Chlorid braun gefärbte Flüssigkeit wird schnell farblos, man filtriert nun und läßt sie 24 Stunden an der Luft stehen.

Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei schnell durch Grün in Violett über, während sich schöne Kristalle von Indigblau absetzen, die von der Indigpurpurin enthaltenden Mutterlauge getrennt werden. Das so erhaltene, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Indigblau gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	73,2	73,3
H	4,4	3,8

Die zweite Methode, welche noch bessere Ausbeute zu liefern scheint, besteht darin, daß das Isatinchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig übergossen wird. Unter starker Jodausscheidung geht das Chlorid in Indigblau über, welches in gewöhnlicher Weise zu reinigen ist.

Indigpurpurin.

Mit Zinkstaub erhält man aus Isatinchlorid etwa 50 Proz. an blauem Farbstoff, welcher das Blau und das Purpurin in sehr wechselnden Mengen enthält, und zwar überwiegt das Purpurin in der Regel. Das Purpurin wird aus der essigsauren Lösung durch Wasser und kohlensaures Natron ausgefällt, es ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. Beim Verdünnen einer alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet es sich in kristallinischen Flocken aus, aus Chloroform kristallisiert es in verzweigten Nadeln. Das Absorptionsspektrum seiner Lösungen ist charakteristisch und dabei total verschieden von dem des Indigblaus. Das Indigpurpurin ist isomer mit Indigblau und identisch mit dem von Baeyer und Emmerling[1]) aus Isatin durch Behandlung mit Acetylchlorür, Dreifachchlorphosphor und Phosphor erhaltenen. Die Substanz verhält sich im allgemeinen wie Indigblau, sublimiert ebenso und gibt z. B. auch eine Küpe, ist indessen den Oxydationsmitteln gegenüber weit beständiger. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

---

[1]) Ber. 3, 514.

	Gefunden	Berechnet
C	73,2	73,3
H	3,7	3,8
N	10,5	10,7

Chloroxindolchlorid.

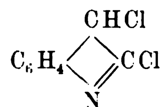
Fünffachchlorphosphor wirkt auf Oxindol ebenso energisch ein wie auf Isatin, das Produkt der Reaktion ist aber schwerer zu isolieren, da leicht Verharzung eintritt. Man verfährt am besten folgendermaßen. Oxindol in Mengen von 2 g wird mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Fünffachchlorphosphor und wenig Phosphoroxychlorid einige Minuten auf 50 bis 60° erwärmt. Man löst darauf die flüssige Masse in Äther und gießt die bräunliche Lösung in einen Kolben, in welchem sich mit Wasser angerührte Schlämmkreide befindet. Nach dem Verdampfen des Äthers destilliert man im Dampfstrom, wobei Öltropfen übergehen, welche schon im Kühler erstarren.

Das so erhaltene Chloroxindolchlorid besitzt einen zugleich an Indol und an Fäces erinnernden und dabei etwas stechenden Geruch, der besonders beim Kochen mit Wasser hervortritt. Unter Wasser schmilzt es beim Kochen, trocken erhitzt erst bei 103 bis 104° und erstarrt dann zu einer kristallinischen Masse. Aus heissem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, scheidet es sich in glänzenden, farblosen Blättchen aus, genau ebenso wie Indol. In Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin ist es sehr leicht löslich.

Das Chloroxindolchlorid besitzt die Zusammensetzung $C_8H_5Cl_2N$:

	Gefunden			Berechnet
C	52,0	51,4	51,8	51,6
H	3,1	3,1	2,9	2,7
Cl	38,0	—	—	38,17
N	7,9	—	—	7,5

Der Vorgang bei der Bildung desselben besteht darin, daß zunächst die CONH-Gruppe des Oxindols in derselben Weise wie beim Isatin angegriffen und in CClN verwandelt wird, zugleich findet aber auch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom unter Bildung von Dreifachchlorphosphor statt. Die Frage, ob dieses Chloratom in das Benzol oder in die Seitenkette tritt, kann leicht entschieden werden, da das Dioxindol bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor denselben Körper liefert, wodurch bewiesen ist, daß das Chlor an die Stelle des Hydroxyls im Dioxindol tritt und also sich in die Seitenkette begibt. Die Formel des Chloroxindolchlorids ist demnach folgende:



Sehr bemerkenswert ist die große Beständigkeit des Chloroxindolchlorids. Von Kalilauge wird es zwar gelöst, durch Säuren aber un-

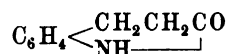
verändert wieder ausgefällt, während Isatinchlorid schon durch Wasser zersetzt wird. Ebenso wirkt Natriumamalgam weder in wässeriger, noch in alkoholischer oder essigsaurer Lösung darauf ein, kurz, es finden sich die Chloratome in diesem Körper ähnlich fest gebunden vor wie im Chlorbenzol. Die Substanz hat ferner keinen basischen Charakter und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt dieselbe sofort unter Chlorwasserstoffentwickelung und Bildung eines in Wasser unlöslichen, amorphen, grünen Körpers von offenbar sehr komplizierter Natur.

Indol aus Chloroxindolchlorid.

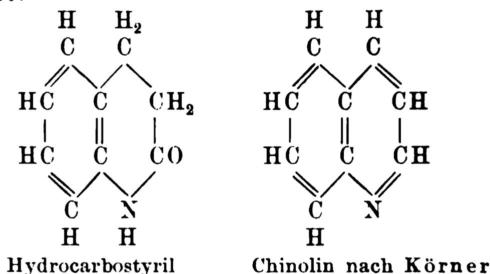
Die Zusammensetzung des Chloroxindolchlorids stimmt mit der eines zweifach gechlorten Indols überein, auch gelingt es leicht, auf trockenem Wege durch Erhitzen mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat und Eisenfeile Indol daraus darzustellen. Schwieriger ist indessen diese Überführung auf nassem Wege zu bewerkstelligen. Es ist oben schon bemerkt, daß Natriumamalgam Chloroxindolchlorid nicht angreift. Trägt man aber in eine kochende, alkoholische Lösung Natriumstücke ein, so entweichen bei steigender Temperatur Dämpfe, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färben. Noch besser gelingt dieser Versuch bei Anwendung von Amylalkohol. Sehr auffallend ist das Verhalten des Chloroxindolchlorids gegen rauchende Jodwasserstoffsäure, indem dadurch das Chlor unter starker Jodausscheidung schon in der Kälte eliminiert wird. Leider bildet sich dabei aber nicht, wie man erwarten konnte, Indol, sondern ein amorpher, farbloser Körper, den ich vorläufig Retinindol nennen will. Zur Darstellung desselben trägt man Chloroxindolchlorid in mit Jodwasserstoffgas gesättigten Eisessig ein, der zur Entfernung des Jods mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff versetzt ist. Aus der Eisessiglösung fällt Wasser weiße, amorphe Flocken von Retinindol, welche nicht zum Kristallisieren gebracht und daher auch nicht analysiert werden konnten. Das Retinindol besitzt schwach basische Eigenschaften, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Natronlauge unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In Eisessig gelöst und mit salpetrigsaurem Kali versetzt gibt es eine rote Lösung, aus der Wasser rote Flocken fällt. Mit Eisessig erteilt es ferner einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan eine rote Färbung. Diese Farbenreaktionen stimmen, wie man sieht, mit dem Verhalten des Indols vollständig überein, und andererseits erinnert die Beschaffenheit dieses Körpers sehr an das von Herrn Koenigs im hiesigen Laboratorium vor kurzem dargestellte, amorphe Reduktionsprodukt des Chinolins, welches ebenfalls durch salpetrige Säure rot gefärbt wird. Beim Erhitzen des Retinindols destilliert unter teilweiser Verkohlung ein kristallinisch erstarrendes Öl über, welches alle Eigenschaften des Indols besitzt. Faßt man diese Reaktionen zusammen, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, daß das Retinindol zum

Indol in derselben Beziehung steht, wie der Koenigssche Körper zum Chinolin.

Die eben geschilderten interessanten Umwandlungsprodukte des Oxindols führten darauf, verwandte Körper aufzusuchen, um dieselben ebenfalls der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auszusetzen. So hat Herr Jackson auf meine Veranlassung aus der methylierten Phenylessigsäure — der Hydratropasäure — das methylierte Oxindol mit dem Methyl in der Seitenkette dargestellt und ist mit dem Studium desselben beschäftigt. Aus der Reihe der Zimtsäure sind zwei Oxindole bekannt, das Carbostyril und das Hydrocarbostyril von Buchanan und Glaser[1]). Das Carbostyril, welches nach meinen Versuchen das innere Anhydrid der Orthoamidozimtsäure zu sein scheint, unterscheidet sich dadurch von dem Oxindol, daß es ebenso wie das Cumarin nicht spontan aus der zugehörigen Säure entsteht, sondern nur unter gewissen Bedingungen. Das Hydrocarbostyril entspricht dagegen völlig dem Oxindol. Reduziert man die rohe Nitrohydrozimtsäure mit Zinn und Salzsäure und versetzt die Flüssigkeit mit einem Überschuß von Natronlauge, so extrahiert Äther sofort das Hydrocarbostyril, welches keine sauren, wohl aber schwach basische Eigenschaften besitzt. Der so erhaltene Körper,



verhält sich nun gegen Fünffachchlorphosphor genau wie Oxindol. Man erhält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, leicht kristallisierendes Produkt, welches schwach nach Chinolin riecht. Behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so wird Chlor entzogen und ein nicht flüchtiger, farbloser Körper gebildet, der, mit Chromsäure oxydiert, auf Zusatz von Natronlauge ein ganz wie Chinolin riechendes, flüchtiges, basisches Öl liefert. Die Bildung von Chinolin auf diesem Wege, welche übrigens noch der genaueren experimentellen Bestätigung bedarf, hat zwar nichts Auffallendes, wenn man sich der Körnerschen Formel erinnert:



Hydrocarbostyril   Chinolin nach Körner

jedoch dürfte der dadurch in Aussicht gestellte Zusammenhang zwischen der Chinin- und der Indigogruppe einer besonderen Beachtung wert

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869.

sein. Ich möchte mir das Studium analoger Orthoamidosäuren in dieser Richtung und speziell die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf dieselben vorbehalten, und sage schließlich Herrn P. Friedländer für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen, meinen besten Dank.

---

129. Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus.

(München; Ber. 12, 1309 [1879].)

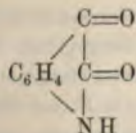
I. Isatin.

Hydroisatin.

Die gelbrote Lösung von Isatin in Eisessig wird schon in der Kälte durch Zinkstaub schnell entfärbt. Die ursprüngliche Farbe tritt aber beim Stehen der filtrierten Lösung an der Luft, schneller beim Kochen, wieder ein. Ein gleiches Verhalten zeigt eine alkoholische, mit Eisessig oder wenig Salzsäure versetzte Lösung. Ebenso wird auch die hellgelbe Lösung des Acetylisatins in Eisessig durch Zinkstaub entfärbt, Wasser fällt daraus eine weiße Substanz, die an der Luft schnell in Acetylisatin zurückverwandelt wird. Kocht man andererseits eine mit wenig Salzsäure versetzte wässerige Lösung von Isatin mit Zinkstaub, so tritt nach kurzer Zeit eine dauernde Entfärbung ein und Äther extrahiert daraus Dioxindol, nur ist dabei zu beachten, daß alles Isatin gelöst sein muß, weil sich sonst Isatyd bildet. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich, Isatin in wenig Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub einige Zeit zu kochen, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, daß das Dioxindol nicht, wie man bisher geglaubt hat, das erste Reduktionsprodukt des Isatins ist, sondern daß diese Stelle dem Hydroisatin zukommt. Ob die Bildung des Dioxindols indessen durch die des Hydroisatins hindurchgeht, ist zweifelhaft, weil die mit Zinkstaub versetzte und entfärbte Lösung beim Kochen sich wieder vorübergehend gelb färbt.

Sucht man die Entstehung des Hydroisatins nach der Kekuléschen Formel zu erklären, so stößt man auf bedeutende Schwierigkeiten. Die Formel

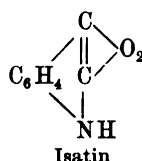


gestattet nach der üblichen Betrachtungsweise nur an zwei Stellen eine Reduktion: entweder an dem ersten oder zweiten C=O vom Benzol aus gerechnet. Die Reduktion des ersten C=O ist ausgeschlossen, weil die

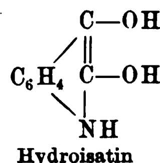
entsprechende Substanz das Dioxindol ist; die des zweiten würde eine an der entsprechenden Stelle dem Aldehydammoniak analog konstituierte Substanz erzeugen. Diese Annahme ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, weil die Rückbildung des Isatins beim Kochen der Lösung dem Übergange von Aldehydammoniak in Acetamid entsprechen würde.

Eine Sprengung der Kette würde nur unter Bildung einer Aldehyd- und einer Amidogruppe denkbar sein, welche aber nach den bekannten Tatsachen sofort zu einer weiteren Kondensation Veranlassung geben müßten.

Sehr leicht ist dagegen die Bildung des Hydroisatins nach meiner Formel zu erklären, da diese dem Übergange des Chinons in das Hydrochinon entsprechen würde:



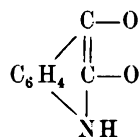
Isatin



Hydroisatin

Nach dieser letzteren Annahme würde die Bildung eines Dioxindols entweder auf Wasseraddition zum Hydroisatin oder auf Rückbildung des Hydroisatins zu Isatin und Lösung der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome durch Umwandlung der CO-Gruppe in C(OH)H beruhen.

Da übrigens das Isatinchlorid, welches nur ein Sauerstoffatom enthält, ebenso gefärbt und ebenso leicht angreifbar ist wie das Isatin, so kann man sich ebensogut denken, daß die beiden Sauerstoffatome nicht miteinander verbunden sind, sondern daß sie einwertig auftreten:



Die von anderer Seite für eine Verdoppelung der Formel des Isatins beigebrachten Gründe kann ich nicht für stichhaltig erklären.

Indophenin.

Die aktive Natur des Isatinsauerstoffs zeigt sich nicht nur in dem bekannten Verhalten gegen Basen, sondern tritt auch in bemerkenswerter Weise Phenolen, tertiären Basen und Kohlenwasserstoffen gegenüber hervor. Erwärmt man z. B. ein Gemisch von Isatin und Phenol gelinde mit konzentrierter Salzsäure, so verschwindet die Farbe des Isatins; auf Wasserzusatz scheidet sich eine weiße Substanz ab, welche sich wie ein kompliziertes Phenol verhält. Bei der Behandlung mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung entsteht eine Substanz, deren

alkalische Lösung violett gefärbt ist und das Spektrum des Phenolphtaleïns zeigt. Das Studium der Verbindungen des Isatins mit Phenolen und tertiären Basen ist noch nicht beendet.

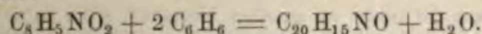
Ebenso wie die Aldehyde sich mit den Phenolen schon durch Salzsäure, mit den Kohlenwasserstoffen dagegen nur durch konzentrierte Schwefelsäure kondensieren lassen, so findet auch die Vereinigung des Isatins mit Kohlenwasserstoffen nur bei Gegenwart dieser letzteren Säure statt.

Bringt man Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin usw. mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure zusammen, so tritt eine Kondensation ein. Höchst auffallenderweise besitzt ein einziges dieser Produkte, die Benzolverbindung, von allen anderen abweichende Eigenschaften. Es ist nämlich intensiv dunkelbau gefärbt, während bei Anwendung der anderen Kohlenwasserstoffe keine bei derartigen Kondensationsvorgängen auffallende Farbe auftritt. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist so groß, daß dieselbe ebenso zum Nachweis geringer Mengen von Isatin wie von Benzol benutzt werden kann. $^1/_{20}$ mg Isatin, in der Kälte mit Schwefelsäure und Benzol behandelt, gibt eine intensiv dunkelblaue Flüssigkeit; beim Erwärmen tritt schon bei Anwendung von $^1/_{2000}$ mg eine deutlich grünblaue Färbung ein.

Isatin wird in der 30fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit reinem Benzol geschüttelt, bis die Farbe rein blau geworden ist. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, sofort filtriert und der Niederschlag erst mit heißer, sehr verdünnter Natronlauge und dann der Reihe nach mit Wasser, Eisessig, Alkohol und Äther ausgekocht. Die so dargestellte, bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO$	Gefunden
C	84,21	83,8
H	5,26	5,7

Aus diesen Zahlen, verglichen mit den Resultaten der unten mitgeteilten Analyse des Bromsubstitutionsproduktes, ergibt sich für die Substanz, welche mit dem Namen Indophenin bezeichnet werden soll, die Formel $C_{20}H_{15}NO$ oder ein Multiplum davon. Ein Molekül Isatin verbindet sich mit zwei Molekülen Benzol unter Austritt von einem Molekül Wasser:



$$C_8H_5NO_2 + 2\,C_6H_6 = C_{20}H_{15}NO + H_2O.$$

Das nach der angegebenen Weise dargestellte Indophenin stellt ein blaues, dem Indigblau vollständig gleichendes Pulver dar, welches auch beim Reiben Kupferglanz zeigt. In Wasser und in Kohlenwasserstoffen ist es unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform sehr schwer, in Eisessig schwer löslich mit intensiv blauer Farbe; mit derselben Farbe ist es löslich in konzentrierter Schwefelsäure und wird beim Erhitzen auf 100° damit nicht verändert. Wasser und Alkohol scheiden es aus dieser Lösung in blauen Flocken ab. In Phenol ist es leicht

löslich und kann daraus auf Zusatz von Alkohol in kleinen Nadeln kristallisiert erhalten werden. Beim Erhitzen verkohlt es, ohne zu sublimieren. Es löst sich unverändert in kalter konzentrierter Salpetersäure, wird aber beim Erwärmen zersetzt. Die gelbbraune Lösung gibt mit Wasser schmutziggelbe Flocken.

Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig, Zinn und Salzsäure, alkoholische Kalilösung und Zinkstaub, lösen die Substanz zu farblosen Flüssigkeiten auf, aus denen sich bei Luftzutritt der Farbstoff unverändert wieder abscheidet. Eine über die Küpenbildung hinausgehende Reduktion wurde nicht beobachtet, und es ist das Indophenin daher in dieser Beziehung viel beständiger als das Indigblau.

Was die Bildung des Indophenins betrifft, so ist dieselbe ein neuer Beweis für die Ähnlichkeit des Isatins mit dem Phenanthrenchinon, da Laubenheimer[1]) schon 1875 gezeigt hat, daß dieser Körper, mit konzentrierter Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffen behandelt, ähnliche blaugefärbte Substanzen liefert.

Bromindophenin.

Zur genaueren Feststellung des Verhältnisses, in welchem das Benzol sich mit dem Isatin verbindet, wurde ein Bromsubstitutionsprodukt des Indophenins dargestellt. Da Brombenzol, mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, keine blaue Färbung erzeugt, wurde Bromisatin in Anwendung genommen, welches sich Benzol gegenüber genau wie Isatin verhält. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Substanz sind genau ebenso wie bei der nicht gebromten. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}NOBr$	Gefunden
C	65,97	65,63
H	3,84	3,67
Br	21,97	21,66

wodurch die oben angegebene Bildungsgleichung des Indophenins vollständig bestätigt wird.

Nitroisatin.

Nitroisatin, welches bisher noch nicht dargestellt wurde, kann leicht auf folgende Weise erhalten werden:

1 Tl. Isatin (in nicht zu großen Mengen) wird in 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt und langsam mit der berechneten Menge feingeriebenen Salpeters versetzt; nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich das Nitroisatin in gelben, kristallinischen Körnern abscheidet. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkristallisiert, aus dem es sich in kleinen, rosettenartig gruppierten Nadeln abscheidet.

Die Formel $C_8H_4NO_2(NO_2)$ verlangt:

---

[1]) Ber. 8, 224.

	Berechnet	Gefunden
C	50,00	50,15
H	2,08	2,38
N	14,59	14,47

Für sich erhitzt, schmilzt der Körper bei 226 bis 230°, bei höherer Temperatur zersetzt er sich. In Wasser ist die Verbindung schwer löslich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leichter und verhält sich in dieser Beziehung wie das Isatin, kristallisiert jedoch nicht so schön.

In Kali löst sie sich mit rotgelber Farbe, welche beim Erwärmen nicht heller wird. Beim Stehen scheidet sich das Kalisalz ab. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht ein farbloses, kristallisierendes Salz.

II. Oxindol und Indol.

Nitrooxindol.

Das Oxindol kann nach derselben Methode nitriert werden wie das Isatin. 1 Tl. Oxindol wird in 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die berechnete Menge fein geriebenen Salpeters in kleinen Portionen der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit hinzugefügt; gießt man darauf die Flüssigkeit auf Eis, so scheidet sich ein gelber, kristallinischer Niederschlag aus, der durch Umkristallisieren aus Wasser in Form von gelben Nadeln oder körnigen Kristallen erhalten wird. Die Formel $C_8H_6NO_2NO$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	53,93	53,69
H	3,37	3,58
N	15,73	15,68

Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, die Substanz fängt bei 175° an sich zu zersetzen unter Bildung eines weißen Sublimats. Das Nitrooxindol ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln ab. In Alkalien löst sich dasselbe mit rotgelber Farbe.

Retinindol.

Vor kurzem habe ich eine Substanz beschrieben[1]), welche durch Reduktion des Chloroxindolchlorids mittels Jodwasserstoffsäure entsteht und die wegen ihrer harzigen Eigenschaften einerseits und ihrer Beziehungen zum Indol andererseits den Namen Retinindol erhalten hat. Zur Darstellung wurde Oxindolchlorid, in Eisessig gelöst, mit einem großen Überschuß einer konzentrierten Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig versetzt. Die Lösung, welche sich unter schwacher Erwärmung

---

[1]) Ber. 12, 459.

schnell dunkelbraun färbt, wird nach einigem Stehen mit schwefliger Säure versetzt, von einigen gelben Flocken abfiltriert und durch Natronlauge gefällt. Das so erhaltene gelblichweiße Retinindol wurde nach sorgfältigem Auswaschen bei 50° getrocknet und analysiert. Gefunden wurde für C 71,9, 71,9, H 6,62, 6,32, 6,11, N 10,37. Die Zusammensetzung schwankt also zwischen C_8H_8NO und C_8H_9NO, ersteres verlangt C 71,66, H 5,95, N 10,45, letzteres C 71,11, H 6,66, N 10,36. Es ergibt sich also hieraus, daß bei der Bildung des Retinindols, ähnlich wie bei der des Pyrrolrots, Sauerstoff aufgenommen wird. Näheren Aufschluß über die Natur dieses offenbar ziemlich komplizierten Kondensationsproduktes konnte man nicht erhalten, da außer der am angeführten Orte schon beschriebenen Bildung von Indol keine greifbaren Umsetzungsprodukte aufgefunden werden konnten. So gelang es z. B. auch nicht, den Sauerstoff durch Jodwasserstoffsäure herauszunehmen, da es beim Erhitzen damit in ein braunes Harz verwandelt wurde.

Acetylindol.

Um die Existenz der Imidogruppe im Indol nachzuweisen, wurde die Acetylverbindung dargestellt. Nach vierstündigem Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid auf 180 bis 200° wird eine braune Flüssigkeit erhalten, die nach Verjagen des Essigsäureanhydrids auf Zusatz von Benzol Kristalle liefert. Die mit Benzol gewaschenen Kristalle wurden aus Wasser umkristallisiert, woraus sie sich in langen, farblosen Nadeln abscheiden. Bei 120° getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_8H_6N . C_2H_3O$	Gefunden
C	75,47	75,27
H	5,66	5,74

Das Acetylindol schmilzt bei 182 bis 183° und sublimiert unzersetzt in vierseitigen, durch die Basis abgestumpften Pyramiden. Aus der Benzolmutterlauge scheiden sich Kristalle einer anderen Substanz aus, die bei ungefähr 146° schmilzt. Es scheint daher, daß die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auch noch in einem anderen Sinne stattfinden kann. — Zum Schlusse mögen die noch nicht publizierten Analysen der Pikrinsäureverbindung folgen.

Pikrinsaures Indol.

Diese schon in den Berichten[1]) beschriebene Verbindung ist aus einem Molekül Pikrinsäure und einem Molekül Indol zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
C	48,55	48,41
H	2,89	2,99

[1]) Ber. 10, 1263.

III. Substitutionsprodukte des Indigblaus.

Die Darstellung von Substitutionsprodukten des Indigblaus war bisher wegen der Unbeständigkeit dieses Farbstoffes nicht möglich. Auf synthetischem Wege gelingt dieselbe dagegen mit Leichtigkeit und sogar noch glatter als die der nicht substituierten Substanz.

Bromisatinchlorid.

Monobromisatin wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und der doppelten Menge Benzol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach der Beendigung der Einwirkung, welche langsamer von statten geht als beim Isatin, erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Kristallbrei, der zur Befreiung von der Mutterlauge auf poröse Tonplatten gestrichen und nach dem Trocknen im Vakuum über Kali und Schwefelsäure mit Ligroin gewaschen wurde.

Die Substanz gab einen Brom- und Chlorgehalt von 47,5 Proz., berechnet für die Formel $C_8H_3.NOBrCl$ 47,7. Das Bromisatinchlorid bildet rotbraune, glänzende Nädelchen, welche mit rotbrauner Farbe in heißem Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich, in Ligroin sehr schwer löslich sind. Die Substanz läßt sich in kleinen Mengen aus Benzol umkristallisieren.

Bromindigo.

Bromisatin wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und der acht- bis zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid gekocht, bis alles zu einer braunroten Flüssigkeit gelöst ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe in eine überschüssige 5- bis 10 proz. Lösung von Jodwasserstoffgas-Eisessig gegossen und mit wässeriger schwefliger Säure und Wasser versetzt. Hierbei scheiden sich blaue Flocken in großer Menge aus, die aus Bromindigo mit wechselnden Mengen Brompurpurin bestehen. Die Ausbeute betrug in einem Falle 83 Proz. der theoretischen Menge. Zur Analyse wurde das rohe Produkt durch Auskochen mit Alkohol und Äther von dem beigemengten Brompurpurin befreit. Die Formel $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	45,71	45,35
H	1,90	2,11
Br	38,09	37,98

Der Bromindigo ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform fast unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure leicht löslich mit grüner Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure in ein reines Blau umschlägt. Bromindigo gibt unter denselben Umständen eine Küpe wie Indigo. Er kann kristallisiert erhalten werden und zwar in kleinen, kompakten, schwarzen Nädelchen beim Stehen an der Luft einer mit Zinkstaub und Eisessig dargestellten Küpe, oder beim Versetzen einer

Lösung in heißem Phenol mit wenig Alkohol. Das optische Verhalten der Lösung gleicht vollständig dem des reinen Indigos. Beim Erhitzen sublimiert Bromindigo unter Bildung purpurfarbener Dämpfe, wobei indessen der größte Teil verkohlt. Bromindigpurpurin [1]) bildet sich bei der Darstellung des Bromindigos meist nur in sehr geringer Menge; es kann aus der alkoholisch-ätherischen Lösung in dunkeln Nadeln kristallisiert erhalten werden, welche sich in optischer und chemischer Beziehung ganz wie das Purpurin verhalten.

Nitroindigo.

Nitroisatin wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid übergossen und die Flüssigkeit unter allmählichem Zusatz von Phosphorpentachlorid gekocht, bis alles in Lösung übergegangen ist.

Die hell gelbbraune Flüssigkeit wird darauf in einer Kältemischung stark abgekühlt und mit einer 30 proz. Auflösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig (ein Molekül JH auf ein Molekül Nitroisatin) versetzt, hierauf mit dem fünffachen Volumen kalten Eisessigs verdünnt und endlich in ein Gemisch von verdünnter schwefliger Säure und Eis gegossen. Der Nitroindigo scheidet sich hierbei in Form eines rotvioletten Niederschlages ab. Die Ausbeute entspricht der Menge des zur Reduktion angewendeten Jodwasserstoffs, von dem nur die Hälfte der theoretischen Menge angewendet wurde, weil sonst durch Einwirkung desselben auf die Nitrogruppe weiter reduzierte Produkte gebildet werden. Zur Analyse wurde das Rohprodukt einigemal mit Alkohol und Äther ausgekocht und bei 120° getrocknet. Die Formel $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	54,54	54,45
H	2,27	2,60
N	15,91	16,41

Der Nitroindigo bildet ein dunkel kirschrotes Pulver, welches fast ganz unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig ist, sich dagegen reichlich mit kirschroter Farbe in heißem Nitrobenzol, sowie in Phenol löst, woraus es beim Erkalten in mikroskopischen Kristallen ausfällt. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung zeigt einen breiten Streifen im Gelb, welcher gegen das Rot hin scharf abgegrenzt ist, während er nach dem Grün zu allmählich verläuft, ähnlich wie dies auch beim

[1]) Herr E. Schunk reklamiert (Ber. 12, 1220) die Priorität der Entdeckung des Indigpurpurins, welches er im Jahre 1856 unter dem Namen Indirubin beschrieben habe. Ich habe in der mit Emmerling publizierten Notiz über das Indigpurpurin dem Indirubin des Herrn Schunk 13 Zeilen gewidmet, den Namen Indirubin indessen nicht für mein Produkt adoptiert, weil mir die Identität nicht vollständig festgestellt zu sein schien. Sollte Herr Schunk den Beweis dafür beibringen, so bin ich sehr gern bereit, den Namen Indigpurpurin zu gunsten des Indirubins zurückzuziehen.

Spektrum des Indigblaus der Fall ist. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit veilchenblauer Farbe; das Spektrum dieser Lösung zeigt zwei undeutliche Streifen im Gelb und im Rot. Beim Erhitzen verpufft Nitroindigo schwach unter Entwickelung rotvioletter Dämpfe. Nitroindigo kann durch Reduktionsmittel nicht in Nitroindigweiß verwandelt werden, weil er durch dieselben in Amidoindigo übergeführt wird. Alkoholische Kalilauge verwandelt ihn in einen schwarzen Körper, der bei der Behandlung mit Zinkstaub und Säuren in Amidoindigo übergeht, vielleicht also ein Azoindigo ist.

Nitroindigpurpurin bildet sich nur in geringer Menge und geht beim Auskochen des rohen Nitroindigos mit Alkohol mit ziegelroter Farbe in Lösung.

Amidoindigo.

Reduktionsmittel verwandeln Nitroindigo in Amidoindigo. Zur Darstellung trägt man möglichst fein verteilten Nitroindigo in kochenden Eisessig ein und setzt allmählich Zinkstaub hinzu, bis aller Nitroindigo verschwunden und die anfangs durch die Bildung von Amidoindigo blaugefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Das Filtrat färbt sich an der Luft intensiv dunkelblau und bleibt vollkommen klar, wenn genug Essigsäure vorhanden war. Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Soda wird der Amidoindigo daraus in rein blauen Flocken gefällt, welche zur Entfernung von etwas mit niedergerissenem Zink in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung nach dem Abstumpfen der Säure durch Soda durch essigsaures Natron gefällt werden. Zur Entfernung der letzten Spuren von Zink ist es notwendig, die letztere Operation mehrmals zu wiederholen. Die so erhaltene Substanz gab nach dem Trocknen bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$	Gefunden
C	65,75	66,04
H	4,11	4,76
N	19,26	19,77

Der Amidoindigo wird in tief dunkelblauen Flocken erhalten, die beim Trocknen fast schwarzviolett werden. Er ist nahezu unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr leicht dagegen löslich in Eisessig mit rein blauer Farbe. Das Absorptionsspektrum der verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Gelb, der wie beim Indigblau schnell gegen Rot und langsam gegen Grün hin abnimmt. In verdünnten Mineralsäuren ist der Amidoindigo mit derselben Farbe leicht löslich, konzentrierte Salzsäure gibt einen schwarzblauen Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit Wasser wieder löst. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron schön purpurrot. Natronlauge fällt daraus schmutzig braune Flocken. Der Amidoindigo scheint sich in Berührung mit Wasser an der Luft zu oxydieren, da die anfangs rein blauen Flocken nach einiger Zeit schmutzig graublau werden und

sich nicht mehr in Säuren lösen, während das Wasser sich braun färbt. Beim Erhitzen verkohlt die Substanz vollständig. Mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, gibt sie sehr leicht eine Küpe.

Das bemerkenswerteste Resultat der in obigem mitgeteilten Untersuchungen über die Substitutionsprodukte des Indigos ist wohl der Umstand, daß die Eigenschaften des Farbstoffes durch Substitution im Benzolkern fast gar nicht geändert werden. Ebenso verdient es Beachtung, daß die Synthese des Farbstoffs aus dem Isatinchlorid bei der sehr beständigen Bromverbindung beinahe quantitativ verläuft, woraus hervorgeht, daß auch die Bildung von Indigblau aus Isatinchlorid als eine glatte Reaktion aufzufassen ist, die nur wegen der leichteren Veränderlichkeit des Chlorids eine nicht vollständig quantitative Ausbeute liefert.

Der nach meinen Untersuchungen etwas befremdliche Ausspruch von Baumann und Tiemann[1]), das Indoxyl sei das einzige bis jetzt bekannte Benzolderivat, welches mittels einer einfachen Reaktion in glatter Weise in Indigo übergeführt werden kann, verliert daher jetzt vollständig seine Berechtigung. Ferner leiten dieselben Chemiker die Formel des Indoxyls von dem Isatinchlorid ab, indem sie die Ansicht aussprechen, daß die Synthese des Indigblaus aus dem Isatinchlorid zunächst auf der Überführung des letzteren in Indoxyl und einer darauf folgenden Oxydation desselben beruhe. Vergleicht man nun die Eigenschaften, welche die genannten Forscher dem Indoxyl beilegen, mit dem Verhalten der durch Reduktion des Isatinchlorids erhaltenen Flüssigkeit, so ergibt sich auch nicht die mindeste Ähnlichkeit, da das Indoxyl an der Luft zum größten Teil verharzt, während das reduzierte Isatinchlorid ganz glatt in Indigblau und Indigpurpurin übergeht.

Soweit die sachliche Kritik dieser Arbeit. Was die in derselben enthaltenen Spekulationen über die Formel des Indigos betrifft, so unterscheiden sich dieselben in keiner Weise von vielen ähnlichen auf diesem Gebiete.

In der ersten Mitteilung wird eine Formel für das Indigblau aufgestellt, welche der Analogie in der Zusammensetzung von Indigo und Cedriret Rechnung tragen soll, eine Analogie, die sich nur auf das in beiden Verbindungen wahrscheinliche Vorhandensein einer Chinongruppe beschränkt, während diese Formel allen bisher bekannten Tatsachen aus der Chemie des Indigos widerspricht. In der zweiten Mitteilung betrachten die Verfasser das Indigblau zunächst als ein Diphenyl, in welchem eine Chinongruppe in den Seitenketten enthalten ist, bemerken dabei aber, daß die Ansicht auch nicht ausgeschlossen sei, daß beim Zusammentreten der Indoxylreste zu Indigo nicht die Benzolreste, sondern die Seitengruppen verkettet werden. Es sind hiermit so ziemlich alle Möglichkeiten erschöpft, nach denen sich die beiden Moleküle

---

[1]) Ber. 12, 1098.

überhaupt verketten lassen, und es ist nicht zu zweifeln, daß, wenn die Verfasser auf diesem Wege fortfahren, sie schließlich zu der richtigen Formel des Indigos gelangen werden.

Was meine Ansicht über die Konstitution des Indigos betrifft, so habe ich dieselbe schon in einer früheren Mitteilung (Ber. 11, 1296) angedeutet:

„Wenn man sich die Aufgabe stellt, das Isatin,



in Indigblau überzuführen, so ist zunächst zu beachten, daß alle gewöhnlichen Reduktionsmittel sich ausschließlich auf die CO-Gruppe werfen, welche unmittelbar mit dem Benzol verbunden ist. Da nun die sehr zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung angestellt sind, niemals auch nur Andeutungen einer Bildung von Indigblau gegeben haben, so ist man zu dem Schlusse berechtigt, daß es zur Lösung dieser Aufgabe nötig ist, die andere CO-Gruppe, welche mit dem NH in Verbindung steht, zu desoxydieren."

Hinzufügen möchte ich noch, daß ich mir von vornherein von dem dabei stattfindenden Vorgange die Vorstellung gemacht hatte, daß die Isatinmoleküle sich an der Stelle kondensieren, wo das Chlor im Isatinchlorid befindlich ist, daß mir aber die bis jetzt vorhandenen experimentellen Tatsachen nicht ausreichend erscheinen, um sich eine genaue Vorstellung zu bilden, was außerdem bei der Bildung des Indigos vor sich geht. Ich unterlasse es daher auch jetzt noch, eine Formel für das Indigblau aufzustellen, auf die Gefahr hin, in der Konstruktion der richtigen Formel von Anderen überholt zu werden, indem ich, um mich der Worte zu bedienen, welche Herr Fittig[1]) Herrn Willgerodt zugerufen hat, auf eine derartige Priorität keinen Wert lege, da ich ebenfalls der Meinung bin, daß die Chemie durch exakte, wissenschaftliche Untersuchungen, aber nicht durch Aufstellung von Formeln gefördert wird.

Schließlich sage ich Herrn P. Friedländer meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen.

---

131. W. Suida: Über das Isatin und seine Derivate.

(München; Ber. 12, 1326 [1879].)

In Ergänzung meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[2]) habe ich noch das Dioxindol und das Oxindol in den Bereich meiner Versuche gezogen. Vom Dioxindol ausgehend, mußte ich nach den gemachten Erfahrungen, durch Einführung der Acetylgruppe und Be-

[1]) Ber. 11, 1792. — [2]) Ber. 11, 584.

handeln dieses Acetylderivates mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure zu der schon von mir durch Reduktion der Acetylisatinsäure erhaltenen Acetylhydrindinsäure gelangen.

Andererseits mußte ich, vom Oxindol ausgehend, durch gleiche Behandlung zu einer Acetylorthoamidophenylessigsäure gelangen.

Die erste Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt, die zweite nicht ganz zweifellos durch denselben hingestellt.

Acetyldioxindol.

Die Einführung der Acetylgruppe in das Dioxindol gelingt leicht, sobald man genau berechnete Mengen der erforderlichen Substanzen nimmt. Erhitzt man diese Mengen von Dioxindol und Essigsäureanhydrid im Ölbade auf 140° eine Stunde hindurch und läßt hernach erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids mit Alkohol wird der Rückstand in Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung scheiden sich farblose, kurze, prismatische Kristalle aus.

Die mehrmals aus Wasser umkristallisierte Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$
C	62,49 Proz.	62,82 Proz.
H	4,80 „	4,71 „

Das Acetyldioxindol löst sich in kaltem Wasser schwer, dagegen leicht in heissem Wasser, Alkohol und Äther. Aus einer Benzollösung wird es durch Ligroin in weißen Flocken abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 127° C, und die Substanz erleidet bei dieser Temperatur keine Veränderung. Mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid gibt das Acetyldioxindol die nämliche blaue Reaktion, wie das Dioxindol selbst.

Das Öffnen der geschlossenen Kette gelingt nun mit Natronlauge nicht, indem dabei stets harzige Produkte neben Isatin erhalten wurden. Leicht gelingt indessen diese Operation, wenn man Barytwasser verwendet. Man verfährt dabei am besten so, daß man das Acetyldioxindol in kaltem Barytwasser löst, die Lösung von Unreinigkeiten abfiltriert, mit Schwefelsäure den Baryt ausfällt, abermals filtriert und das Filtrat mit Äther ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die bald in der charakteristischen Form der Acetylhydrindinsäure kristallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung derselben löst man sie in wenig Wasser und stellt durch Fällen mit Bleiacetat das schwerlösliche Bleisalz dar, das dann, wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt wurde, gereinigt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde.

Die so erhaltene Säure ist vollkommen identisch mit der durch

Reduktion aus Acetylisatinsäure gewonnenen. Dieselbe zeigt übrigens auch die blaue Reaktion mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid.

Acetoxindol.

Erhitzt man Oxindol mit einem kleinen Überschuß von Essigsäureanhydrid 5 bis 6 Stunden auf die Siedetemperatur des letzteren und läßt dann erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei, der von langen, prismatischen Kristallen durchsetzt ist.

Verjagt man das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Alkohol und kristallisiert dann mehrmals aus Wasser um, so erhält man einen in farblosen, langen Nadeln kristallisierenden Körper, der bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$
C	68,39	68,46	68,57
H	5,43	5,28	5,14

Das Acetyloxindol sintert bei 116° zusammen und schmilzt dann bei 126° C. Es löst sich in kaltem Wasser und Ligroin schwer, leichter in Äther und in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Salzsäure geht es wieder unter Abspaltung der Acetylgruppe in Oxindol über.

Löst man nun Acetyloxindol in kalter, verdünnter Natronlauge und säuert sofort mit Schwefelsäure an, so fällt bei einiger Konzentration ein grauweißer, flockiger Niederschlag aus. Nimmt man mit Äther auf und läßt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die rasch in undeutlichen Kristallen erstarrt. Durch Lösen in kohlensaurem Ammoniak, Filtrieren, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extrahieren mit Äther und Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man so eine farblose, kristallinische Masse, die zur weiteren Reinigung noch wiederholt mit Chloroform gewaschen werden muß.

Die farblose Substanz schmilzt nach mehrmaliger Bestimmung genau bei 142° C unter Braunfärbung. Die Analysen gaben jedoch Zahlen, die nicht vollständig mit den für die Acetylorthoamidophenylessigsäure berechneten übereinstimmen. Da man aber aus dieser Substanz mit Leichtigkeit schon durch Erhitzen mit kohlensaurem Baryt, noch schneller durch Natronlauge oder Salzsäure, beinahe quantitativ Oxindol erhalten kann, da die Substanz selbst ferner einen entschieden sauren Charakter hat und mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge gibt, so glaube ich doch die gesuchte Säure unter den Händen zu haben. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$
C	59,86	60,05	59,78	62,17 Proz.
H	5,76	5,64	5,35	7,69 „

Die angeführten drei Analysen wurden von drei verschieden erhaltenen Substanzen ausgeführt.

Zum Schluß will ich noch bemerken, daß durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Oxindol Körper entstehen, die durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt werden, deren näheres Studium aber noch nicht beendet ist.

---

132. Über das Verhalten von Indigweiß zu pyroschwefelsaurem Kali.

(München; Ber. 12, 1600 [1879].)

Das Indican des Harnes ist nach Baumanns[1]) Untersuchungen nicht ein Glykosid wie das Pflanzenindican, sondern gehört in die Klasse der von diesem Forscher entdeckten Kalisalze von Phenolschwefelsäuren. Die in demselben enthaltene organische Substanz soll[2]) ferner ein noch hypothetisches, hydroxyliertes Indol sein, während man allgemein annimmt — und Baumann hat dem meines Wissens nicht widersprochen — daß in dem Pflanzenindican Indigweiß enthalten ist.

Da nun in dem Verhalten der beiden Indicane kein Grund zu finden ist, welcher zu der Annahme zwingt, daß diesen im ganzen doch so ähnlichen Verbindungen zwei so verschiedene Substanzen wie das Indigweiß und das allerdings noch ganz hypothetische Indoxyl zugrunde liegen, und da ferner in den Abhandlungen Baumanns und seiner Mitarbeiter[3]) keine ausreichende Diskussion dieses Gegenstandes enthalten ist, habe ich zu meiner eigenen Belehrung Versuche darüber angestellt. Dieselben haben ergeben, daß es in der Tat eine Indigweißverbindung gibt, welche im allgemeinen die Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kalis von Baumann besitzt und zugleich der Art der Entstehung nach ein phenolschwefelsaures Salz ist.

Zur Darstellung derselben verfuhr ich wesentlich nach Baumanns Vorschriften folgendermaßen: 1 Tl. Indigo, 1 Tl. Eisenvitriol, 2 Tle. Kali, 2 Tle. Wasser und 3 bis 4 Tle. pyroschwefelsaures Kali werden in einem zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden auf 60° erhitzt (man kann auch anstatt des Eisenvitriols zur Reduktion des Indigblaus Traubenzucker anwenden, oder auch direkt Indigweiß nehmen, wie es scheint, aber mit weniger gutem Erfolge). Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Masse filtriert und das Filtrat so lange mit der Luft in Berührung gelassen, bis alles darin enthaltene Indigweiß sich als Indigblau abgeschieden hat. Durch nochmalige Filtration erhält man nun eine farblose Flüssigkeit, welche das Eindampfen ohne Veränderung verträgt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich daraus ein dunkler

[1]) [illegible] 1 [illegible] Baumann, Die synthetischen [illegible] 1878, S. 16. —
[2]) [illegible] physiol. Chem. 3, 254;
Bau[illegible] 12 [illegible]

Niederschlag ab, der beim Schütteln mit Chloroform letzteres nur schwach bläut und daher nur wenig Indigblau enthält. Fügt man aber zu der alkalischen Flüssigkeit ein wenig Eisenchlorid und säuert dann mit Salzsäure an, so wird ein dunkelblauer Niederschlag gefällt, der Chloroform intensiv mit der charakteristischen Indigofarbe färbt und sich vollständig darin auflöst. Man sieht, daß dieses Verhalten im wesentlichen mit der Beschreibung übereinstimmt, welche Baumann und seine Mitarbeiter von dem Indican des Harnes geben. Die einzige Abweichung besteht darin, daß das Indican des Harnes der Beschreibung nach langsamer zersetzt wird und dabei einen fäkalartigen Geruch verbreitet. Ich kann vorläufig auf diesen Unterschied kein großes Gewicht legen, weil ich nicht genug Substanz hatte, um sie zu isolieren und rein darzustellen, und muß andererseits hervorheben, daß die Analyse, welche Baumann und Brieger von dem Harnindican geben, in bezug auf den Wasserstoffgehalt besser mit einer Indigweiß- als einer Indoxylverbindung stimmt. Nimmt man an, das Indigweiß enthalte zwei Hydroxyle, so würde seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{16}H_{10}N_2(OH)_2$ und die der Schwefelsäureverbindung durch $C_{16}H_{10}N_2(OSO_2OK)_2$ ausgedrückt werden, während Baumann die Formel $C_8H_6N(OSO_2OK)$ aufstellt. Im folgenden sind die Resultate der Baumannschen Analyse mit seiner Berechnung und den sich aus der obigen Indigweißformel ergebenden Zahlen verglichen:

	Gefunden	Berechnet für indoxylschwefelsaures Kali	Berechnet für indigweißschwefelsaures Kali
C	37,8	38,2	38,4
H	2,35	2,39	2,0
K	15,7	15,5	15,6
SO_4	37,9	38,2	38,4

Man sieht hieraus, daß Baumann nach seiner Berechnung zu wenig Wasserstoff gefunden, während er nach der Indigweißformel 0,35 zu viel erhalten hat.

Ich beabsichtige übrigens nicht, diesen Gegenstand, welcher dem von Herrn Baumann entdeckten und mit so viel Erfolg kultivierten Gebiete der Phenolschwefelsäuren angehört, weiter zu verfolgen und überlasse es den Herren Baumann und Tiemann, die mit der Fortsetzung der Untersuchung des Harnindicans beschäftigt sind, festzustellen, ob das indoxylschwefelsaure Kali wirklich existiert, oder ob es, wie man nach den mitgeteilten Versuchen beinahe glauben möchte, nichts anderes ist als indigweißschwefelsaures Kali.

139. Über die Beziehungen der Zimtsäure zu der Indigogruppe.

(München; Ber. 13, 2254 [1880].)

Nachdem durch die Entdeckung einer leicht auszuführenden Synthese des Indigblaus in der Geschichte dieses Farbstoffes ein bedeutungsvoller Abschnitt eingetreten ist, sei es mir erlaubt, einen kurzen Rückblick auf den Gang meiner Untersuchungen, welche zu diesem Ziele geführt haben, zu werfen. Da das Resultat dieser Arbeiten in vielen zerstreuten und oft scheinbar nicht zusammenhängenden Notizen niedergelegt ist, so darf ich hoffen, meinen Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn ich einerseits zeige, daß die Entdeckung des künstlichen Indigos die Frucht einer langen Reihe systematischer und innig mit einander verbundener Experimentaluntersuchungen ist, und andererseits das Gebiet etwas genauer bezeichne, auf welchem ich augenblicklich auf Grund der von mir und meinen Schülern aufgefundenen Tatsachen beschäftigt bin.

Die erste Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, war die Eliminierung des Sauerstoffs im Isatin, und es ist bekannt, wie dieselbe in den Jahren 1865 und 1866 durch Überführung des Isatins in Dioxindol, Oxindol und Indol gelöst wurde. Der beinahe übergroße Aufwand an Zeit und Arbeit, den die Auffindung der zu dem letzteren Zweck notwendigen Zinkstaubmethode gekostet hatte, wurde übrigens schon 1868 durch die in meinem Laboratorium von den Herren Graebe und Liebermann auf Grund derselben gemachten Entdeckung des künstlichen Alizarins belohnt.

Meine Anstrengungen waren von nun an darauf gerichtet, eine leichtere Darstellungsmethode für das Indol aufzufinden, da dieser Körper damals von mir als die Muttersubstanz der Indigogruppe angesehen wurde. Im Jahre 1868[1]) wurde eine direkte Darstellung desselben aus dem Indigblau mittels Zinkstaub aufgefunden, 1869[2]) eine synthetische Bildung aus der Nitrozimtsäure und deren Reduktionsprodukten. In der letzteren Abhandlung findet sich folgende Stelle, welche ich hier wörtlich wiederholen will, weil sie das Programm meiner Indigoarbeiten bis auf den heutigen Tag enthält:

„Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muß man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliederige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide miteinander verbinden. Die hierzu nötigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der Tat liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimtsäure beim Schmelzen mit Kali Indol."

Kurz darauf kündigte Kekulé[3]) an, er sei mit Versuchen be-

---

[1]) Ber. 1, 17. — [2]) Ber. 2, 679. — [3]) Ber. 2, 748.

schäftigt, aus einem Körper, welcher ebenfalls die oben angegebenen Bedingungen erfüllt, nämlich aus der Orthonitrophenylessigsäure, Isatin darzustellen. Da diese Bemühungen zu keinem Resultate geführt hatten, unternahm ich neun Jahre später mit Herrn Suida, welcher mich im Jahre vorher bei der mit Herrn Caro gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit über die Darstellung von Indol aus kohlenwasserstoffhaltigen Anilinderivaten [1]) unterstützt hatte, eine analytische Untersuchung des Isatins [2]), aus welcher unzweifelhaft hervorging, daß Kekulés Formel für die Isatinsäure die richtige ist, daß dagegen das Dioxindol und das Oxindol nichts anderes sein können als die inneren Anhydride der Orthoamidomandel- und der Orthoamidophenylessigsäure. Eine unmittelbar darauf folgende synthetische Untersuchung [3]) ergab dasselbe Resultat und führte durch Oxydation des Oxindols zu einer Synthese des Isatins [4]), welche durch eine kurze Zeit darauf von Claisen und Shadwell [5]) in Bonn auf einem anderen sehr eleganten Wege ausgeführte Synthese eine weitere Bestätigung fand.

Da ich nun schon im Jahre 1870 [6]) mit Emmerling das Isatin in Indigo übergeführt hatte, war hiermit das Problem der künstlichen Darstellung dieses Farbstoffes gelöst. Das Reagens indessen, welches uns zu diesem Zwecke gedient hatte — ein Gemisch von Dreifachchlorphosphor, Phosphor und Acetylchlorid — war ein sehr kompliziertes, und es handelte sich jetzt darum, die Art und Weise seiner Wirkung näher zu studieren. Es stellte sich dabei heraus, daß man viel einfacher und glatter zum Ziele gelangt [7]), wenn man zuerst Chlorphosphor — und zwar besser das Pentachlorid — und dann erst Phosphor oder ein anderes Reduktionsmittel auf das Isatin einwirken läßt. Die Idee lag nun nahe, auf demselben Wege vom Oxindol zum Indol zu gelangen, und es wurde auch wirklich ein Körper von der Zusammensetzung eines zweifach gechlorten Indols erhalten [8]), indessen konnte daraus wegen der Neigung, Kondensationsprodukte zu bilden, nur schwierig Indol gewonnen werden. Die Versuche mit dem Oxindol, welches 2 At. Kohlenstoff in der Seitenkette enthält, führten in naturgemäßer Weise zu einer gleichen Behandlung der entsprechenden Körper mit 3 At. Kohlenstoff, des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils. Letzteres lieferte mit Leichtigkeit ein dem zweifach gechlorten Indol entsprechendes zweifach gechlortes Chinolin, welches in das gewöhnliche Chinolin übergeführt wurde [9]). Bei einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Seitenkette gelang der Schluß des Ringes indessen nicht mehr, und es konnte daher der 1869 aufgestellte und oben zitierte Satz in folgender Weise erweitert und vervollständigt werden [10]):

„Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, daß die

[1]) Ber. 10, 692, 1262. — [2]) Ber. 11, 584; 12, 1326. — [3]) Ber. 11, 582. — [4]) Ber. 11, 1228. — [5]) Ber. 12, 350. — [6]) Ber. 3, 514. — [7]) Ber. 11, 1296. — [8]) Ber. 12, 456. — [9]) Ber. 12, 459, 1320. — [10]) Ber. 13, 115.

Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Atom der Seitenkette verbindet, wie es scheint, aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schlusse dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht notwendig; so bildet sich z. B. direkt ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alkohols, eines Aldehydes oder einer Ketongruppe vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören."

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung wurde dann in einer, ebenso wie die vorige, mit Herrn Jackson gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung[1]) gegeben, indem gezeigt wurde, daß das Methylketon der Orthoamidophenylessigsäure durch spontane Wasserabspaltung in das Methylketol übergeht, eine Base von der Zusammensetzung eines methylierten Indols. Wenn nun das Keton diese Reaktion zeigt, so mußte angenommen werden, daß der Aldehyd Indol oder einen damit isomeren Körper liefern würde, und es wurden daher Versuche zur Darstellung des Orthonitrophenylessigsäurealdehydes eingeleitet. Zunächst gelangte ich zu der Erkenntnis, daß das Oxystyrol Glasers identisch ist mit dem Aldehyd der Phenylessigsäure[2]), und daß man erwarten konnte, in derselben Weise von der Orthonitrophenyloxyacrylsäure zu dem Orthonitrophenylessigsäurealdehyd zu gelangen, wie dies bei den nicht nitrierten Verbindungen möglich ist. Sodann gewann ich aber auch die Überzeugung, daß zur synthetischen Darstellung von Indigo, Isatin und Indol die Zimtsäure trotz des Verlustes, den man durch Abspaltung von Kohlensäure erleidet, ein besserer Ausgangspunkt ist als die Phenylessigsäure, so daß die folgenden Versuche eigentlich nichts anderes sind als die Ausführung des 1869 aufgestellten und so lange merkwürdigerweise unbeachtet gebliebenen Programmes.

Orthonitrozimtsäure.

Die Darstellung der Orthonitrozimtsäure gelingt leicht nach der von Beilstein und Kuhlberg[3]) gegebenen Vorschrift und ebenso die Trennung der Para- von der Orthosäure vermittelst der ungleichen Löslichkeit der Äther. Bei gut geleiteter Operation beträgt die Ausbeute an Orthosäure 60 Proz. der angewendeten Zimtsäure. Der Schmelzpunkt der Säure und des Äthyläthers wurde höher gefunden, als Beilstein und neuerdings Tiemann[4]) angaben, nämlich bei 240° unk. und bei 44°. Der Äther kristallisiert nach Messungen des Herrn Dr. Friedländer im rhombischen System und zeigt das Achsenverhältnis: a:b:c = 0,9265:1:0,5174.

---

[1]) Ber. 13, 187. — [2]) Ber. 13, 306. — [3]) Lieb. Ann. 163, 125. — [4]) Ber. 13, 2056.

Die Orthonitrozimtsäure zeigt in bezug auf ihre Zusammensetzung eine sehr einfache Beziehung zum Indigblau:



$$C_9H_7NO_4 = C_8H_5NO + CO_2 + H_2O;$$

Nitrozimtsäure Indigo

versucht man aber durch konzentrierte Schwefelsäure die dieser Gleichung entsprechende Umwandlung zu bewerkstelligen, so wird zwar ein blauer Körper gebildet, aber weder Indigblau noch eine Sulfosäure desselben. Diese Reaktion ist indessen zur Erkennung der Orthonitrozimtsäure sehr brauchbar, da man die Lösung derselben in konzentrierter Schwefelsäure nur stehen zu lassen oder gelinde zu erwärmen braucht, um die blaue Farbe auftreten zu sehen.

Orthonitrozimtsäuredibromid.

Die Nitrozimtsäuren verbinden sich mit Brom unter ähnlichen Bedingungen wie die Zimtsäure selbst. Man kann z. B. das Orthonitrozimtsäuredibromid darstellen, indem man die Säure in flüssiges Brom einträgt oder Bromdämpfe darauf einwirken läßt. Merkwürdigerweise verhindert das Licht die Aufnahme der Bromdämpfe, so daß nach Dr. Friedländers Beobachtungen Nitrozimtsäure, im Bromdampfe dem Sonnenlicht ausgesetzt, so gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt.

Das Dibromid wird am besten aus Benzol umkristallisiert und erscheint dann in farblosen, kurzen Nadeln, die gegen 180° unter Zersetzung und Bildung von Spuren von Indigo schmelzen. Es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht auf und scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig in farblosen Blättchen aus; längeres Kochen verträgt die wässerige Lösung jedoch nicht. Die Analyse ergab folgendes für $C_9H_7Br_2NO_4$:

	Berechnet	Gefunden
C	30,59	30,73
H	1,98	2,18
Br	45,33	45,36

Der Schmelzpunkt des Äthyläthers wurde bei 110 bis 111°, der des Methyäthers bei 98 bis 99° gefunden.

In kaustischen Alkalien löst sich das Dibromid farblos und ohne Zersetzung, läßt man diese Lösung indessen stehen oder erwärmt sie gelinde, so färbt sie sich gelb, zunächst unter Bildung von Orthonitropropiolsäure, sodann von Isatin. Erhitzt man eine wässerige Lösung mit wenig Natronlauge, mit kohlensaurem Natron oder mit kohlensaurem Baryt, so wird gleichzeitig etwas kristallinisches Indigblau gebildet. Beim Erhitzen des Dibromids mit Natronlauge und Zinkstaub wird Indol gebildet, welches durch die Farbenreaktionen, sowie durch die Pikrinsäureverbindung identifiziert wurde.

Orthonitrophenylpropiolsäure.

Das Verhalten des orthonitrierten Dibromids gegen Alkalien weicht insofern sehr bedeutend von dem des nicht nitrierten ab, als die Bromwasserstoffentziehung bei dem ersteren sehr leicht vollständig stattfindet, während das letztere nur durch energische Einwirkung von alkoholischem Kali ganz in Propiolsäure übergeführt werden kann. Dieses verschiedene Verhalten hat dazu geführt, auch die beiden isomeren Nitrozimtsäuren in bezug auf die Festigkeit der Bindung substituierender Elemente in der Seitenkette einem vergleichenden Studium zu unterwerfen, dessen Resultate nächstens mitgeteilt werden sollen.

Zur Darstellung der Propiolsäure läßt man eine wässerige Lösung des Dibromids in überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen, fügt dann eine Säure hinzu und trocknet die ausgeschiedenen, fast farblosen, schimmernden Blättchen bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann eine weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus heißem Wasser bewerkstelligen, doch muß längeres Erhitzen vermieden werden. So dargestellt, bildet die Orthonitropropiolsäure farblose Nadeln, welche sich beim Erhitzen dunkel färben und sich bei 155 bis 156° unter starkem Aufblähen plötzlich zersetzen. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und kristallisieren schlecht, in überschüssigen Alkalien sind sie dagegen schwer löslich. Die schwerer löslichen Salze der Erden können aus Wasser umkristallisiert werden, das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der beim Erhitzen sehr heftig explodiert. Die Analyse ergab für $C_9H_5NO_4$:

	Gefunden	Berechnet
C	56,48	56,51
H	2,62	3,06

Der Äthyläther kristallisiert aus Äther in großen Tafeln und schmilzt bei 60 bis 61°.

Orthonitrophenylacetylen.

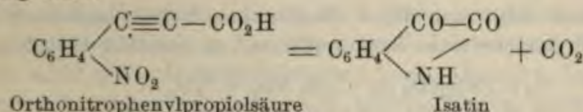
Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Orthonitrophenylpropiolsäure in demselben Sinne wie die nicht nitrierte Verbindung unter Bildung von Orthonitrophenylacetylen. Zur Darstellung dieses Körpers wurde die wässerige Lösung der Propiolsäure entweder am Rückflußkühler gekocht oder auf 150° erhitzt und dann die gebildete Substanz im Dampfstrom übergetrieben. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, stellt er farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 81 bis 82°, die sich am Licht gelb färben. Die Verbindung ist in heißem Wasser, Alkohol und vielen anderen Lösungsmitteln reichlich löslich, besitzt einen stechenden Geruch, liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelblichweißen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen, roten Niederschlag, welcher beim Erhitzen schwach verpufft. Die Analyse ergab für $C_8H_5NO_2$:

	Berechnet	Gefunden
C	65,3	65,25
H	3,4	3,54

Behandelt man Orthonitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak in der Wärme, so bildet sich eine ölige Base, welche durch Wasserdampf übergetrieben werden kann, den Küpengeruch im höchsten Grade besitzt und daher wahrscheinlich auch bei der Reduktion des Indigo in der Küpe als Nebenprodukt entsteht. Die Substanz ist zwar noch nicht näher untersucht, da sie aber basische Eigenschaften besitzt und mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung einen gelben resp. gelblichweißen Niederschlag liefert, so kann kaum ein Zweifel in bezug auf die Natur derselben aufkommen.

Bildung von Isatin aus der Orthonitrophenylpropiolsäure.

Kocht man eine Lösung von Orthonitrophenylpropiolsäure in Alkalien oder alkalischen Erden, so bildet sich Isatin in so reichlicher Menge, daß dies wohl die beste Darstellungsmethode für diesen Körper sein dürfte. Bei einem derartigen Versuche wurden z. B. 86 Proz. der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt:

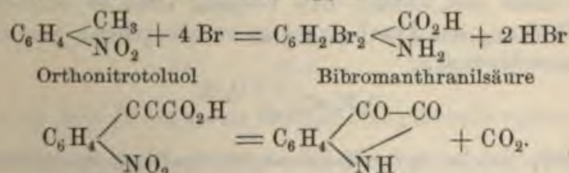


Orthonitrophenylpropiolsäure Isatin

und ist auf den ersten Blick sehr auffallend, da außer der Kohlensäureabspaltung eine Reduktion der Nitrogruppe, sowie eine Oxydation der kohlenstoffhaltigen Seitenkette stattfindet. Erinnert man sich aber an die von Wachendorff beobachtete und von Greiff in einer Mitteilung aus dem hiesigen Laboratorium zuerst richtig interpretierte Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol, so erscheint die Isatinbildung als ein durchaus analoger Vorgang, der auf einer Wechselwirkung der beiden in der Orthostellung befindlichen Gruppen beruht:

$$C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2} + 4\,Br = C_6H_2Br_2<^{CO_2H}_{NH_2} + 2\,HBr$$

Orthonitrotoluol Bibromanthranilsäure



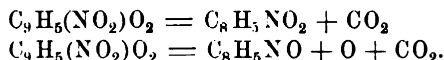
Indigobildung aus Orthonitrophenylpropiolsäure.

Erwärmt man eine Lösung der Säure in Alkalien, z. B. in sehr verdünnter Natronlauge, in Soda- oder Ätzbarytlösung, bis zum Kochen, so entsteht auf Zusatz eines Körnchens Trauben- oder Milchzucker zuerst eine blaue Färbung und sodann eine reichliche Abscheidung von

feinen, blauen Nädelchen von kupferrotem Glanze, deren Menge auf weiteren Zusatz von Zucker zunimmt, bei zu viel Zucker infolge von Küpenbildung aber wieder abnimmt. Der so erhaltene Körper ist bei Anwendung von Alkalien nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol vollständig reines Indigblau und ist frei von Indirubin. Die Ausbeute beträgt circa 40 Proz. der Propiolsäure, während die Theorie 68 Proz. verlangt, der Verlust wird hauptsächlich durch Isatinbildung bedingt. In derselben Weise läßt sich auch der Indigo auf der Faser erzeugen, wenn man dieselbe mit einer Lösung von propiolsaurem Natron, Soda und Traubenzucker tränkt und nach dem Trocknen dämpft.

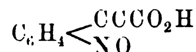
Begreiflicherweise kann man nach diesem Verfahren auch direkt aus dem Orthonitrozimtsäuredibromid Indigo erzeugen, man braucht z. B. eine Lösung desselben in Barytwasser nur eine Minute zu kochen, um dann auf Traubenzuckerzusatz Indigo entstehen zu sehen. Es ist jedoch vorteilhafter, die Propiolsäure zuvor in reinem Zustande darzustellen.

Was nun den Vorgang bei dieser Indigobildung betrifft, so ist zunächst klar, daß sie in einem nahen Zusammenhange mit der Entstehung des Isatins aus der Orthonitrophenylpropiolsäure steht. Kocht man diese Säure mit einem Alkali, so wird unter Kohlensäureabspaltung Isatin gebildet, sorgt man durch Zusatz eines Reduktionsmittels gleichzeitig für Wegnahme eines Sauerstoffatoms, so entsteht Indigblau:



$$C_9H_5(NO_2)O_2 = C_8H_5NO_2 + CO_2$$
$$C_9H_5(NO_2)O_2 = C_8H_5NO + O + CO_2.$$

Die hier benutzte Formel C_8H_5NO für das Indigblau soll übrigens, wie ich infolge einiger Publikationen über diesen Gegenstand ausdrücklich hervorheben will, nicht die Konstitution dieses Farbstoffes, sondern nur die prozentische Zusammensetzung ausdrücken. Das einzige Mal, wo ich mich über die Zusammensetzung des Indigblaus ausgesprochen [1], habe ich die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ angewendet und bin noch jetzt der Meinung, daß dieser Farbstoff obige Gruppe mindestens zweimal enthält. Man kann sich danach den Vorgang etwa so vorstellen, daß durch die Wirkung des Traubenzuckers vorübergehend eine unbeständige Nitrosoverbindung,



$$C_6H_4{<}^{CCCO_2H}_{NO}$$

gebildet wird, welche unter Kohlensäureabspaltung und gleichzeitiger Kondensation zweier oder mehrerer Moleküle vermittelst der C_2HNO-Gruppe Indigo erzeugt. So glatt diese Reaktion auch in Wirklichkeit verläuft, so wenig scheint sie mir indessen ohne weiteres für die Aufstellung einer Formel geeignet, und ich verschiebe dies daher bis zu einer günstigeren Gelegenheit.

[1]) Ber. 1, 17.

Orthonitrophenylchlormilchsäure.

Diese Säure kann leicht nach der Glaserschen Methode durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Orthonitrozimtsäure in verdünnter Natronlauge erhalten werden. Aus der Flüssigkeit scheidet sich als Nebenprodukt ein bei 57 bis 60° circa schmelzender Körper aus, der Orthonitrochlorstyrol zu sein scheint, nach der Entfernung desselben erhält man durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther die Chlormilchsäure, welche durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin als weiße, kristallinische Masse erhalten wird vom Schmelzpunkt 119 bis 120°. Die Analyse ergab für $C_9H_8ClNO_5$:

	Berechnet	Gefunden
C	43,99	44,59
H	3,26	3,52
Cl	40,46	40,71

Die Säure gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam, sowie bei der Reduktion der alkalischen Lösung mit Eisenvitriol Indol, die geeignetsten Bedingungen bleiben indessen noch auszumitteln.

Orthonitrophenyloxyacrylsäure.

Die orthonitrierte Chlormilchsäure läßt sich durch alkoholisches Kali in derselben Weise in die entsprechende Oxyacrylsäure verwandeln, wie die nicht nitrierte Chlormilchsäure nach Glasers Vorgang. Die Orthonitrophenyloxyacrylsäure ist in heißem Wasser leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in Form flacher Nadeln aus, aus der alkalischen Lösung wird sie durch Säuren in Form sechsseitiger Blättchen abgeschieden. Die Analyse ergab für $C_9H_7NO_5$:

	Berechnet	Gefunden
C	51,66	52,12
H	3,34	3,54

Das Silbersalz wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat als ein beständiger weißer kristallinischer Niederschlag erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34,18	34,19

Bildung von Indigo aus Orthonitrophenyloxyacrylsäure.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht genau zu bestimmen. Bei unvorsichtigem Erhitzen findet eine Verpuffung statt unter Bildung einer braunen Masse, erwärmt man aber langsam, so beginnt die Substanz über 110° zu schmelzen, entwickelt lebhaft Kohlensäure und verwandelt sich in eine dunkelblaue Masse. Auf Alkoholzusatz erhält man daraus eine braune Lösung, in der glänzende Kristallflitter von Indigblau herumschwimmen, die sich unter dem Mikroskop als schön blaue, regelmäßig ausgebildete Tafeln zu erkennen geben. Dieselbe Zersetzung

tritt ein, wenn man die Säure in Phenol oder Eisessig erhitzt, die Ausbeute an Indigblau ist aber in allen Fällen sehr gering. Was den Vorgang bei dieser Reaktion betrifft, so muß offenbar ein Teil der Substanz auf Kosten eines andern oxydiert werden:



$$C_9H_7NO_5 = C_8H_5NO + CO_2 + H_2O + O.$$

Beim Kochen der Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure treten verschiedene Produkte auf, mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin.

Versuche, die oben geschilderte künstliche Darstellung des Indigblaus der Technik zugänglich zu machen, sind in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen unter Leitung des Herrn Dr. Caro im Gange. Aus diesem Grunde habe ich die in dieser Notiz enthaltenen Tatsachen, welche schon zu Anfang dieses Jahres aufgefunden worden sind, erst jetzt veröffentlichen können, hoffe dafür aber auch in nicht zu langer Zeit meinen Fachgenossen eine um so ausführlichere Bearbeitung des hier nur skizzierten Gebietes vorlegen zu können.

---

140. Darstellung von Skatol aus Indigo.

(München; Ber. 13, 2339 [1880].)

Bei Gelegenheit der Darstellung von Indol aus Indigo machte ich vor einiger Zeit die Beobachtung, daß sich daneben auch Skatol bildet. Wenn dieser Umstand auch wegen einer neuen Ähnlichkeit im Verhalten des Indigos und der Eiweißstoffe ein gewisses Interesse darbietet, so liegt doch eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes der augenblicklichen Richtung meiner Arbeiten über den Indigo fern, und ich veröffentliche daher diese Notiz nur, um möglicherweise den physiologischen Chemikern, welche mit der Untersuchung des Skatols beschäftigt sind, einen Dienst zu erweisen.

Zur Darstellung des Gemenges von Indol und Skatol verfährt man zunächst so, wie ich vor längerer Zeit[1]) das Indol bereitet habe. Fein gemahlener und mit Alkohol ausgekochter[2]) Indigo wird mit Zinn und Salzsäure so lange gekocht, bis die grüne Farbe der zuerst gebildeten Zinn-Indigoweißverbindung in Gelb übergegangen ist. Der ausgewaschene Niederschlag wird dann noch feucht mit einem großen Überschuß von Zinkstaub versetzt und in einer metallenen Retorte, welche mit einem langen Kühler verbunden ist, erhitzt.

Das erhaltene, gelbliche Öl wird zunächst zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann mit Ligroin extrahiert, und die so gewonnene Flüssigkeit mit einer Lösung von Pikrin-

[1]) Ber. 1, 17. — [2]) Die Reinigung des Indigos ist für den vorliegenden Zweck vielleicht nicht nötig, jedoch habe ich keine Erfahrungen darüber.

säure in Benzol gefällt. Die rohe Pikrinsäureverbindung, von der etwa 10 Proz. des angewendeten Indigos erhalten werden, liefert nach dem Umkristallisieren aus Benzol, bei der Destillation mit Ammoniak ein Gemenge von Indol und Skatol. Destilliert man dagegen diese Verbindung mit mäßig konzentrierter Natronlauge, so wird das Indol zerstört, und man erhält ein Produkt, welches bei 70° schmilzt und nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 93 bis 94° annimmt.

Die Substanz gibt in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure eine weißliche Trübung, färbt einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan nicht rot und verhält sich daher ganz so wie Skatol. Beim Zusammenbringen mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine violette Lösung, aus der nach dem Kochen Alkalien Flocken ausfällen, welche wahrscheinlich einem Kondensationsprodukt angehören. Indol verhält sich übrigens ganz ähnlich.

Der einzige Unterschied, den ich zwischen dem Verhalten des Indigskatols und den Angaben über das Eiweißskatol gefunden, ist der vollständige Mangel eines fäkalartigen Geruches; das Indigskatol riecht rein stechend, und es ist daher zu vermuten, daß das Eiweißskatol seinen unangenehmen Geruch nur anhaftenden Beimengungen verdankt. Die Ausbeute betrug 0,3 Proz. des angewendeten Indigos.

Herrn Dr. P. Friedländer, welcher mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

---

143. Über die Verbindungen der Indigogruppe.

Erste Abhandlung.

(München; Ber. **14**, 1741 [1881].)

Das weitere[1]) Studium der Orthonitrophenylpropiolsäure hat zu einer großen Reihe von neuen Substanzen geführt, welche in ihrem Zusammenhange eine befriedigende Erklärung der bei der Farbstoffbildung stattfindenden Vorgänge gewähren. Das tatsächliche Material ist dadurch aber so angewachsen, daß eine genauere Beschreibung aller Derivate nicht in den Rahmen der Berichte hineinpaßt. Ich werde daher an dieser Stelle nur einen kurzen Abriß derjenigen Reaktionen geben, deren Studium schon zu einem gewissen Abschluß gelangt ist, und beabsichtige in einem der nächsten Hefte eine Fortsetzung folgen zu lassen. In bezug auf eine ausführlichere Schilderung verweise ich auf eine demnächst in den Annalen erscheinende Abhandlung.

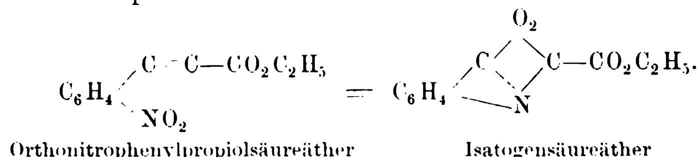
Die leichte Bildung von Indigo aus Orthonitrophenylpropiolsäure hat etwas befremdliches, weil die dazu erforderliche große Umwälzung

[1]) Ber. **13**, 2254.

in der Atomgruppierung durch so wenig energisch wirkende Mittel wie Traubenzucker in alkalischer Lösung oder Schwefelalkalien mit einem Schlage zustande gebracht werden kann. Die folgenden Untersuchungen werden das Wunderbare dieser Erscheinungen zwar nicht aufheben, indessen durch die Feststellung einer großen Reihe von Zwischenstufen den Vorgang verständlich machen. Schon in der ersten Mitteilung ist hervorgehoben, daß die Einwirkung der Nitrogruppe auf die Kohlenstoffatome der Seitenkette einen wesentlichen Teil der bei der Indigobildung stattfindenden Reaktionen ausmacht. Die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure gestattet nun zunächst, diesen Vorgang in seiner ganzen Reinheit zu studieren, da die Orthonitrophenylpropiolsäure dabei durch einfache Umlagerung in eine Substanz übergeführt wird, welche schon die dem Indigblau eigentümliche Atomverkettung enthält und leicht in den Farbstoff verwandelt werden kann.

Isatogensäure.

Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt Orthonitrophenylpropiolsäureäther schon in der Kälte in den isomeren Isatogensäureäther. Derselbe kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Wegen der großen Unbeständigkeit der Isatogensäure ist es bisher nicht gelungen, aus dem Äther die Säure darzustellen. Ebensowenig war dies durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die freie Säure erreichbar, obgleich dieselbe dabei offenbar in Isatogensäure übergeführt wird, da die letztere bei allen Versuchen, sie zu isolieren, in mannigfacher Weise zersetzt wird. Gießt man z. B. die Lösung in Wasser, so finden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin darin vor. Das Verhalten des Isatogensäureäthers macht es wahrscheinlich, daß die bei der Bildung desselben stattfindende Umlagerung folgenden Formeln entspricht:



Orthonitrophenylpropiolsäureäther Isatogensäureäther

Indoin.

Versetzt man die Lösung von Propiolsäure in Schwefelsäure mit einem Reduktionsmittel, z. B. mit Eisenvitriol, so färbt sich die Masse unter Entwickelung von Kohlensäure blau; beim Zusammenbringen mit Wasser scheidet sich eine reichliche Menge von dunkelblauen, indigoähnlichen Flocken aus, welche aus einem neuen Farbstoff, dem Indoin, bestehen. Nach der Reinigung durch Auskochen mit Alkohol und Chloroform liefert das Indoin Zahlen, welche am besten auf die Formel $C_{32}H_{20}N_4O_5$ stimmen. Das Indoin ist dem Indigblau sehr ähnlich

unterscheidet sich aber durch folgende Merkmale: es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfosäure. Ebenso ist es in kaltem Anilin und in wässeriger, schwefliger Säure, mit der es eine Verbindung eingeht, mit blauer Farbe löslich. Beim trockenen Erhitzen bildet sich etwas gewöhnliches Indigblau. Mit alkalischen Reduktionsmitteln behandelt, liefert es eine Küpe.

Indoxylverbindungen.

1. Indoxylsäureäther.

Isatogensäureäther geht durch Reduktionsmittel in Indoxylsäureäther über, andererseits wird der Propiolsäureäther durch Schwefelammonium direkt in Indoxylsäureäther übergeführt. Derselbe kristallisiert in farblosen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt 120 bis 121° und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3$. Der Äther enthält ein vertretbares, saures Wasserstoffatom und besitzt phenolartige Eigenschaften. Er löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende, in weißen Nadeln kristallisierende Acetylverbindung. Beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht der Äthyläther, $C_{11}H_{10}(C_2H_5)NO_3$, welcher große, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 98° bildet. Durch saure Oxydationsmittel entsteht aus dem Indoxylsäureäther eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O_6$, welche ein isatydähnliches Kondensationsprodukt zu sein scheint. Der Indoxylsäureäther gibt bei schnellem Erhitzen etwas Indigblau; im Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, geht er quantitativ in Indigosulfosäure über.

2. Indoxylsäure.

Der Indoxylsäureäther wird am zweckmäßigsten so verseift, daß man ihn in geschmolzenes Ätznatron von circa 180° einträgt. Säuren scheiden aus dem so erhaltenen, gelben Salz die Indoxylsäure in Form eines kristallinischen, fast weißen, in Wasser schwer löslichen Niederschlages ab. In trockenem Zustande ist dieselbe ziemlich beständig und färbt sich nur allmählich blau. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_9H_7NO_3$ und schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwickelung. In verdünnter, alkalischer Lösung mit Luft zusammengebracht, oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel liefert sie glatt Indigblau.

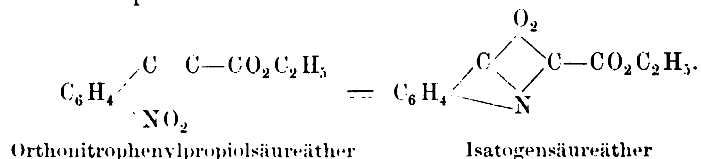
3. Äthylindoxylsäure.

Diese Säure wird durch Kochen des Äthylindoxylsäureäthers mit alkoholischem Baryt und darauf folgendes Ansäuern in weißen, kristallinischen Flocken erhalten, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160° kristallisieren. Der Körper ist

in der Atomgruppierung durch so wenig energisch wirkende Mittel wie Traubenzucker in alkalischer Lösung oder Schwefelalkalien mit einem Schlage zustande gebracht werden kann. Die folgenden Untersuchungen werden das Wunderbare dieser Erscheinungen zwar nicht aufheben, indessen durch die Feststellung einer großen Reihe von Zwischenstufen den Vorgang verständlich machen. Schon in der ersten Mitteilung ist hervorgehoben, daß die Einwirkung der Nitrogruppe auf die Kohlenstoffatome der Seitenkette einen wesentlichen Teil der bei der Indigobildung stattfindenden Reaktionen ausmacht. Die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure gestattet nun zunächst, diesen Vorgang in seiner ganzen Reinheit zu studieren, da die Orthonitrophenylpropiolsäure dabei durch einfache Umlagerung in eine Substanz übergeführt wird, welche schon die dem Indigblau eigentümliche Atomverkettung enthält und leicht in den Farbstoff verwandelt werden kann.

Isatogensäure.

Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt Orthonitrophenylpropiolsäureäther schon in der Kälte in den isomeren Isatogensäureäther. Derselbe kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Wegen der großen Unbeständigkeit der Isatogensäure ist es bisher nicht geungen, aus dem Äther die Säure darzustellen. Ebensowenig war dies durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die freie Säure erreichbar, obgleich dieselbe dabei offenbar in Isatogensäure übergeführt wird, da die letztere bei allen Versuchen, sie zu isolieren, in mannigfacher Weise zersetzt wird. Gießt man z. B. die Lösung in Wasser, so finden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin darin vor. Das Verhalten des Isatogensäureäthers macht es wahrscheinlich, daß die bei der Bildung desselben stattfindende Umlagerung folgenden Formeln entspricht:



Orthonitrophenylpropiolsäureäther Isatogensäureäther

Indoin.

Versetzt man die Lösung von Propiolsäure in Schwefelsäure mit einem Reduktionsmittel, z. B. mit Eisenvitriol, so färbt sich die Masse unter Entwickelung von Kohlensäure blau; beim Zusammenbringen mit Wasser scheidet sich eine reichliche Menge von dunkelblauen, indigoähnlichen Flocken aus, welche aus einem neuen Farbstoff, dem Indoin, bestehen. Nach der Reinigung durch Auskochen mit Alkohol und Chloroform liefert das Indoin Zahlen, welche am besten auf die Formel $C_{32}H_{20}N_4O_5$ stimmen. Das Indoin ist dem Indigblau sehr ähnlich

unterscheidet sich aber durch folgende Merkmale: es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfosäure. Ebenso ist es in kaltem Anilin und in wässeriger, schwefliger Säure, mit der es eine Verbindung eingeht, mit blauer Farbe löslich. Beim trockenen Erhitzen bildet sich etwas gewöhnliches Indigblau. Mit alkalischen Reduktionsmitteln behandelt, liefert es eine Küpe.

Indoxylverbindungen.

1. Indoxylsäureäther.

Isatogensäureäther geht durch Reduktionsmittel in Indoxylsäureäther über, andererseits wird der Propiolsäureäther durch Schwefelammonium direkt in Indoxylsäureäther übergeführt. Derselbe kristallisiert in farblosen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt 120 bis 121° und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3$. Der Äther enthält ein vertretbares, saures Wasserstoffatom und besitzt phenolartige Eigenschaften. Er löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende, in weißen Nadeln kristallisierende Acetylverbindung. Beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht der Äthyläther, $C_{11}H_{10}(C_2H_5)NO_3$, welcher große, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 98° bildet. Durch saure Oxydationsmittel entsteht aus dem Indoxylsäureäther eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O_6$, welche ein isatydähnliches Kondensationsprodukt zu sein scheint. Der Indoxylsäureäther gibt bei schnellem Erhitzen etwas Indigblau; im Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, geht er quantitativ in Indigosulfosäure über.

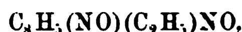
2. Indoxylsäure.

Der Indoxylsäureäther wird am zweckmäßigsten so verseift, daß man ihn in geschmolzenes Ätznatron von circa 180° einträgt. Säuren scheiden aus dem so erhaltenen, gelben Salz die Indoxylsäure in Form eines kristallinischen, fast weißen, in Wasser schwer löslichen Niederschlages ab. In trockenem Zustande ist dieselbe ziemlich beständig und färbt sich nur allmählich blau. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_9H_7NO_3$ und schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwickelung. In verdünnter, alkalischer Lösung mit Luft zusammengebracht, oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel liefert sie glatt Indigblau.

3. Äthylindoxylsäure.

Diese Säure wird durch Kochen des Äthylindoxylsäureäthers mit alkoholischem Baryt und darauf folgendes Ansäuern in weißen, kristallinischen Flocken erhalten, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160° kristallisieren. Der Körper ist

einer in braunen Nadeln kristallisierenden Pikrinsäureverbindung, $C_8H_6(C_2H_5)NO + C_6H_2(NO_2)_3OH$, sowie aus einem in gelben Nadeln kristallisierenden Nitrosoderivat,



$$C_8H_5(NO)(C_2H_5)NO,$$

hervorgeht. Der einfache Zusammenhang zwischen Äthylindoxylsäure und Äthylindoxyl ergibt sich daraus, daß beide Substanzen unter denselben Bedingungen Isatin und Indigblau liefern.

7. Indoxylschwefelsäure.

Behandelt man nach Baumanns Methode eine konzentrierte Lösung von Indoxyl in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man nach Entfernung des aus unangegriffenem Indoxyl gebildeten Indigo eine farblose Lösung, welche alle Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kali von Baumann und Brieger[1]) besitzt. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Vermutung, daß das indoxylschwefelsaure Kali im Harn eine Schwefelsäureverbindung des synthetisch erhaltenen Indoxyls ist, fand ihre Bestätigung, indem es gelang, aus dem Harnindican freies Indoxyl mit allen Eigenschaften des synthetischen darzustellen. Herr Prof. v. Voit hatte die Güte, einen Hund mit Indol füttern zu lassen und mir den Harn zur Verfügung zu stellen. Das nach Baumann und Briegers Vorschrift daraus dargestellte indoxylschwefelsaure Kali wurde mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, wobei es sich rot färbte. Die verdünnte Lösung zeigte alle Reaktionen des Indoxyls, indem sich daraus auf Zusatz von Eisenchlorid schon in der Kälte Indigblau abscheidet. Dasselbe findet statt, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch macht, während auf Zusatz von Isatin und Soda Indirubin entsteht. Das Öl, welches Baumann und Brieger, l. c. sowie Baumann und Tiemann[2]) bei der Behandlung von indoxylschwefelsaurem Kali mit Säuren sich abscheiden sahen, ist in der Tat freies Indoxyl gewesen, wobei ich noch bemerken möchte, daß dieser Körper zwar sehr veränderlich ist, aber doch nicht in so hohem Grade, daß es nicht leicht gelänge, sich durch Behandlung des indoxylschwefelsauren Kalis mit konzentrierten Säuren fast reine Lösungen dieser Substanz herzustellen, welche durch die Ammoniak- und Isatinreaktion mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Eine Fortsetzung dieser Abhandlung wird, wie oben bemerkt, in einem der nächsten Hefte erscheinen, und ich möchte mir eine eingehendere Diskussion der soeben mitgeteilten Tatsachen bis zu diesem Zeitpunkte vorbehalten.

Herrn Dr. P. Friedländer, welcher mich bei dieser Untersuchung auf das eifrigste und erfolgreichste unterstüzt hat, sage ich meinen herzlichsten Dank.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 254. — [2]) Ber. 12, 1098, 1192; 13, 408.

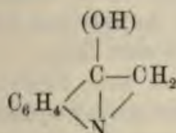
144. Über die Verbindungen der Indigogruppe.

Zweite Abhandlung[1]).

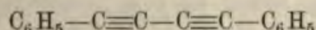
(München; Ber. 15, 50 [1882].)

In der ersten Abhandlung ist der Nachweis geführt worden, daß die Bildung des Indigblaus aus der Orthonitrophenylpropiolsäure auf der Entstehung eines Zwischenproduktes — des Indoxyls — beruhen kann, welches durch Oxydation in den Farbstoff übergeht.

Das Indigblau ist seinem ganzen Verhalten nach komplizierter zusammengesetzt als das Indoxyl und liefert auch bei der Reduktion Produkte, welche den Charakter komplizierterer Kohlenstoffverbindungen zeigen. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei der Bildung des Indigos aus dem Indoxyl eine Kohlenstoffkondensation zwischen zwei Molekülen des letzteren stattfindet. Wenn nun die früher aufgestellte Formel des Indoxyls:



richtig ist, so kann eine solche Kondensation nur vermittelst des zweiten Kohlenstoffatoms, vom Benzol aus gerechnet, stattfinden, da am ersten Kohlenstoffatom nur ein Hydroxyl sitzt. Der Kohlenwasserstoff, von welchem sich der Indigo nach dieser Auffassung ableiten würde, müsste daher die Formel:



$$C_6H_5—C \equiv C—C \equiv C—C_6H_5$$

haben, d. h. mit dem Diacetenylphenyl Glasers[2]) identisch sein.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, war es notwendig, zuerst die Orthodinitroverbindung des Glaserschen Kohlenwasserstoffs, welche ich Orthodinitrodiphenyldiacetylen nennen will, darzustellen. Da dieser Körper durch direkte Nitrierung des Diphenyldiacetylens wegen der zu tief eingreifenden Wirkung der Salpetersäure nicht erhalten werden konnte, so wurde versucht, nach der Glaserschen Methode durch Schütteln der mit Ammoniak befeuchteten Kupferoxydulverbindung des Orthonitrophenylacetylens mit Luft zu dieser Verbindung zu gelangen.

Orthonitrophenylacetylen kann mit der größten Leichtigkeit und fast quantitativ durch Kochen der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Wasser gewonnen werden. Nur ist die Gegenwart von Mineralsäuren, welche die Zersetzung verhindern, zu vermeiden. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Orthonitrophenylacetylen wird zur Darstellung

---

[1]) Ber. 14, 1741 (Erste Abhandlung). — [2]) Lieb. Ann. 154, 159.

der Kupferverbindung in viel Alkohol gelöst und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefällt.

Der so erhaltene, voluminöse, rote Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Ammoniak zu einem Brei angerührt und Luft hindurchgeleitet. Obgleich nun diese Behandlung unter Ersatz des verflüchtigten Ammoniaks vierzehn Tage fortgesetzt wurde, bleibt doch der bei weitem größte Teil der Kupferverbindung unzersetzt, und es gelang durch Extraktion des getrockneten Niederschlages mittels Chloroform nur eine ganz geringe Menge eines neuen Körpers zu erhalten, der seinem Verhalten nach die gewünschte Verbindung sein konnte. Bei Versuchen zur Auffindung eines geeigneteren Oxydationsmittels stellte sich heraus, daß Ozon nicht viel besser wirkt als Luft, während Permanganat und Jod, mit der Kupferverbindung zusammengebracht, gar kein Resultat lieferten. Auch die Silberverbindung des Orthonitrophenylacetylens gibt, mit Jod, mit Schwefelalkalien und mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff behandelt, nicht den gesuchten Körper. Dagegen führt die Anwendung einer alkalischen Ferricyankaliumlösung leicht und glatt zum Ziele.

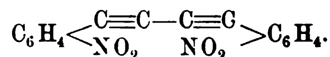
Orthodinitrodiphenyldiacetylen.

Zur Darstellung dieser Verbindung verteilt man die aus einem Gewichtsteil Orthonitrophenylacetylen gewonnene Kupferverbindung in feuchtem Zustande in einer Lösung von 2,25 Tln. Ferricyankalium und 0,38 Tln. Kali in 9 Tln. Wasser, Verhältnisse, die je einem Molekül der drei Substanzen entsprechen. Man läßt dann die Masse bei gewöhnlicher Temperatur stehen bis zum Verschwinden der roten Farbe des Acetylenkupfers, was längstens 24 Stunden dauert, wäscht den grünbraunen Niederschlag aus und extrahiert ihn nach dem Trocknen mit Chloroform, aus welchem das Dinitrodiphenyldiacetylen in goldgelben Nadeln auskristallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz einmal mit Chloroform umkristallisiert und gab dann folgende Zahlen:

0,2007 g lieferten 0,0545 g H_2O und 0,4848 g CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_8N_2O_4$	Gefunden
C	65,75	65,87
H	2,74	2,99

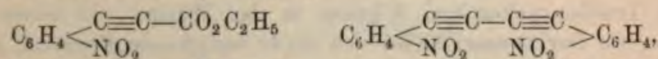
Die Konstitutionsformel der Substanz ist ihrer Entstehung nach folgende:



$$C_6H_4{<}{}^{C\equiv C-C\equiv C}_{NO_2\quad\quad NO_2}{>}C_6H_4.$$

Dieselbe ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heißem sehr schwer löslich, in Äther fast unlöslich, löslich in Chloroform und Nitrobenzol. Sie schmilzt bei 212° und zersetzt sich dabei. Reduktionsmittel wirken schwierig darauf ein; so wird sie z. B. weder von Schwefelammon noch

von einer alkalischen Bisulfitlösung beim Kochen angegriffen. Eisenvitriol reduziert die Substanz bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu Indoin. Vergleicht man die Formeln des Dinitrodiphenyldiacetylens und des Nitrophenylpropiolsäureäthers



Orthonitrophenylpropiolsäureäther Orthodinitrodiphenyldiacetylen

so ergibt sich, daß die in dem Äther sich einmal vorfindende Gruppe Ortho $\frac{-C{\equiv}C-}{-NO_2}$ in dem Dinitrodiphenyldiacetylen zweimal enthalten ist. Wenn daher der Äther durch konzentrierte Schwefelsäure in den die Isatogengruppe einmal enthaltenden isomeren Isatogensäureäther übergeführt wird, so muß das Dinitrodiphenyldiacetylen unter denselben Umständen in das isomere Diisatogen übergehen, welches diese Gruppe zweimal enthält. Dies ist nun auch wirklich der Fall.

Diisatogen.

Dinitrodiphenyldiacetylen wird zur Darstellung dieser Verbindung im fein verteilten Zustande mit konzentrierter Schwefelsäure angerührt. Man läßt nun rauchende Schwefelsäure unter Abkühlung tropfenweise hinzufließen, bis alles gelöst ist, filtriert durch Glaswolle, um etwa ungelöste Partikelchen zu entfernen, und läßt die dunkel kirschrote Flüssigkeit in kalt gehaltenen Alkohol eintropfen, wobei das Diisatogen sich in roten Nädelchen abscheidet.

Diese Art der Fällung ist der durch Wasser vorzuziehen, weil hierbei die Substanz leicht schmierig wird. Das nach der beschriebenen Methode gewonnene Diisatogen ist rein und gab bei der Analye folgende Zahlen:

0,184 g Substanz gaben 0,049 g Wasser und 0,442 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{16}H_8N_2O_4$	Gefunden
C	65,75	65,49
H	2,74	2,99

Das Diisatogen zeigt Löslichkeitsverhältnisse, welche an die des Indigblaus erinnern. Es ist in Alkohol und Äther unlöslich, in Chloroform etwas, in heißem Nitrobenzol leichter löslich und kristallisiert aus dem letzteren Lösungsmittel beim Erkalten in roten Nädelchen aus.

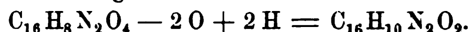
Das Diisatogen nimmt ein hervorragendes Interesse in Anspruch, weil es von allen künstlich dargestellten Substanzen dem Indigo am nächsten steht und am leichtesten in diesen Farbstoff übergeführt werden kann. Mit Schwefelammon befeuchtet, geht es in der Kälte sofort in Indigo über und zwar quantitativ.

0,3 g Diisatogen wurden mit Schwefelammon zerrieben und der gebildete Indigo erst mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit

Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Erhalten 0,2528 Indigo; berechnet 0,269 g. Das Indigo war ganz frei von Indirubin.

Ebenso wie Schwefelammon wirken andere Schwefelalkalien, Zinkstaub in Verbindung mit Ammoniak, Natronlauge oder Essigsäure, ferner Traubenzucker und Alkalien in der Wärme. Ja schon beim Kochen mit Barytwasser bildet sich etwas von diesem Farbstoff, indem ein Teil der Substanz auf Kosten des anderen reduziert wird. Zinn und Salzsäure geben eine gelbe, amorphe Substanz, welche ähnlich aussieht wie das durch dieselben Reagentien entstehende Reduktionsprodukt des Indigos. Konzentrierte Schwefelsäure und Eisenvitriol verwandeln die Substanz mit Leichtigkeit in Indoin.

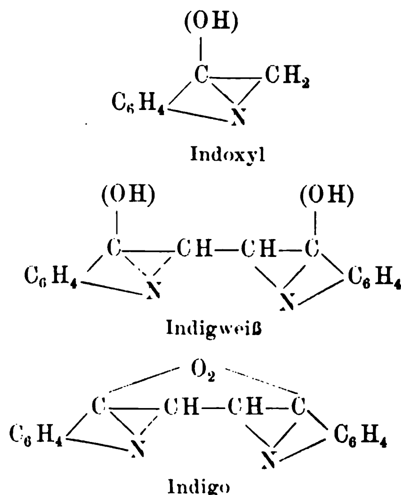
Die Bildung des Indigos aus Diisatogen findet statt unter Abspaltung von zwei Sauerstoff- und Addition von zwei Wasserstoffatomen nach folgender Gleichung:



$$C_{16}H_8N_2O_4 - 2\,O + 2\,H = C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

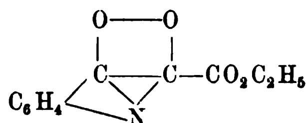
Der Farbstoff bildet sich dabei direkt, ohne daß vorher Indigweiß oder Indoxyl entstand, da das Diisatogen bei der Berührung mit den Reduktionsmitteln, ohne in Lösung zu gehen und ohne seine Form zu verändern, blau wird.

Erinnert man sich jetzt an das in der Einleitung Gesagte, so erscheint die Bildung des Indigos aus Indoxyl als ein doppelter Vorgang, indem einerseits das zweite Kohlenstoffatom zweier Moleküle durch Elimination zweier Wasserstoffatome eine dem Diacetylen entsprechende Kohlenstoffkondensation erleidet und andererseits der so gebildete Körper durch weitere Oxydation in Indigo übergeführt wird, wie folgende Formeln zeigen:

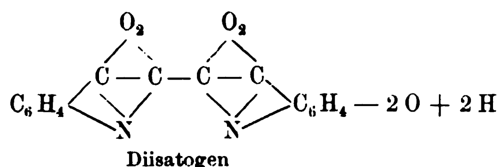


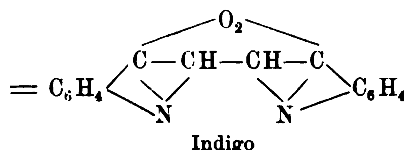
Was nun die Bildung des Indigos aus Diisatogen betrifft, so kann dieselbe nicht mit derselben Sicherheit formuliert werden, weil die Natur

der Isatogengruppe trotz vieler Versuche noch nicht ganz aufgeklärt ist. Ich habe zwar in der ersten Abhandlung für den Isatogensäureäther die Formel

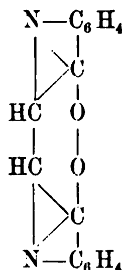


gebraucht; indessen steht es noch nicht fest, daß die Gruppierung der Sauerstoffatome wirklich dieser Formel entspricht, und ich kann daher die folgende Gleichung nur als einen vorläufigen Versuch zur Aufklärung dieses Vorganges bezeichnen:





Die eben angegebene Formel des Indigos wird noch verständlicher, wenn man sie folgendermaßen schreibt:



Um die Natur der Isatogengruppe aufzuklären, wurden verschiedene Versuche mit den dazugehörigen Verbindungen angestellt. Durch Reduktion geht der Isatogensäureäther in Indoxylsäureäther über, das Diisatogen in Indigblau. Konzentrierte Schwefelsäure und Eisenvitriol geben mit beiden Substanzen Indoin. Alkalien wirken auf den Isatogensäureäther sehr energisch ein.

Übergießt man den fein zerriebenen Äther mit Barytwasser, so löst sich derselbe im ersten Moment farblos auf und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt ab. Versetzt man die Flüssigkeit in diesem Moment mit einer Säure, so extrahiert

Äther aus derselben eine farblose, ölige, in Wasser leicht lösliche Säure, welche, mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, dieselbe rote Färbung annimmt, welche die Phenylglyoxylsäure unter diesen Umständen zeigt. Es ist daher wahrscheinlich, daß dieser Körper ein Abkömmling letzterer Säure, vielleicht Azophenylglyoxylsäure ist. Läßt man die Lösung des Isatogensäureäthers in Barytwasser längere Zeit stehen, so verschwindet die eben beschriebene Substanz und Säuren fällen jetzt einen Niederschlag aus, welcher alle Eigenschaften der Orthoazobenzoesäure von Grieß[1]) besitzt. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron verläuft die Reaktion etwas anders, indem neben Azobenzoesäure Isatin gebildet wird. Diisatogen löst sich ebenfalls im ersten Moment farblos in Barytwasser auf; es scheidet sich aber bald etwas Indigblau ab, während die Flüssigkeit Azobenzoesäure enthält. In kohlensaurem Natron löst sich die Substanz mit roter Farbe, ebenfalls unter Bildung von Azobenzoesäure. Das Diisatogen verhält sich also Alkalien gegenüber ebenso wie der Isatogensäureäther, und man ist demnach berechtigt, in beiden Körpern dieselbe Isatogengruppe anzunehmen.

Zu demselben Resultat hat auch das Studium der Einwirkung von alkalischen Bisulfiten auf die Körper der Isatogengruppe geführt. Kocht man den Isatogensäureäther mit einer wässerigen Lösung von Kalium- oder Ammoniumbisulfit, so löst sich derselbe mit gelber Farbe auf unter Bildung einer Sulfitverbindung, welche durch Reduktionsmittel in Indoxylsäureäther übergeführt wird. Kocht man Orthonitrophenylacetylen mit Ammoniumbisulfit, so löst es sich darin ebenfalls mit gelber Farbe auf und gibt eine Sulfitverbindung, welche durch Ammoniak und Zinkstaub in Indoxyl übergeführt wird. Es geht hieraus hervor, daß das Bisulfit imstande ist, das Orthonitrophenylacetylen in Isatogen überzuführen unter gleichzeitiger Verbindung des letzteren mit dem Sulfit. Auch Orthonitrophenylpropiolsäure liefert beim Kochen mit Ammoniumbisulfit dieselbe Substanz unter Kohlensäureabspaltung, und es ist dies die einfachste Methode, sich die Isatogenschwefligsäure zu verschaffen. Zur Isolierung der Säure fällt man die schweflige Säure mit essigsaurem Baryt, entfernt den überschüssigen Baryt mit kohlensaurem Ammon, neutralisiert mit Essigsäure und fällt endlich mit basisch essigsaurem Blei, wodurch ein gelbes, basisches Bleisalz ausgeschieden wird. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man aus diesem die freie Säure, welche nach dem Eindampfen in Form eines gelben Sirups erhalten wird. Die Isatogenschwefligsäure wird durch konzentrierte Schwefelsäure in Indoin, durch Ammoniak und Zinkstaub in Indoxyl übergeführt, welches sich an der Luft sofort in Indigo verwandelt.

Die Behandlung mit Ammoniumbisulfit vermag die $\begin{smallmatrix}-C\equiv C-\\ -NO_2\end{smallmatrix}$-Gruppe des Dinitrodiphenyldiacetylens nicht in eine Isatogenverbindung über-

[1]) Ber. 10, 1869.

zuführen. Wohl verbindet sich aber Diisatogen direkt mit dem Sulfit. Kocht man dasselbe längere Zeit mit Ammoniumbisulfit, so erhält man eine gelbe Lösung, welche nach Entfernung der schwefligen Säure mit essigsaurem Baryt sich ähnlich verhält wie eine Lösung der isatogenschwefligen Säure, jedoch dadurch von dieser verschieden ist, daß sie mit Ammoniak und Zinkstaub nicht Indoxyl, sondern direkt Indigo liefert und überhaupt viel leichter diesen Farbstoff bei Behandlung mit den verschiedensten Reagentien erzeugt.

Alle Bemühungen, das freie Isatogen, welches isomer mit dem Isatin sein muß, aus der Sulfitverbindung desselben abzuscheiden, sind bis jetzt gescheitert, was insofern bemerkenswert ist, als die isatinschweflige Säure von selbst in ihre Generatoren zerfällt.

Herrn Dr. Ludwig Landsberg, welcher mich beim größten Teile dieser Arbeit auf das eifrigste und erfolgreichste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

---

145. Mit Ludwig Landsberg: Über Synthesen mittels des Phenylacetylens und seiner Derivate.

(München; Ber. 15, 57 [1882].)

Das Phenylacetylen zeigt eine auffallende Neigung zu Kohlenstoffkondensationen, wie schon der Entdecker desselben, Glaser, in seiner denkwürdigen Arbeit über die Zimtsäure gezeigt hat. Glaser erhielt durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumverbindung Propiolsäure [1]) und durch Oxydation der Kupferverbindung mit Luft das Diphenyldiacetylen [2]). An diese Synthesen schließt sich dann noch die Darstellung des Äthylphenylacetylens an, welches Morgan durch Erhitzen des Natriumphenylacetylens mit Jodäthyl erhalten hat [3]).

Wenn es sich um Synthesen vermittelst des Orthonitrophenylacetylens handelt, eine Aufgabe, welcher man beim Studium der Indigoverbindungen begegnet, so kann man sich nicht der Natriumverbindung bedienen, weil sich bei der Einwirkung des Natriums auf das nitrierte Acetylen braune, schmierige Substanzen bilden. In der vorhergehenden Abhandlung [4]) ist gezeigt worden, wie man durch eine Modifikation des Glaserschen Verfahrens mittels der Kupferverbindung zum Dinitrodiphenyldiacetylen gelangt, und jetzt wollen wir zeigen, daß diese Methode einer allgemeinen Anwendung fähig ist.

Diphenyldiacetylen.

Die Darstellung dieser Verbindung nach der Glaserschen Methode durch Schütteln der in Ammoniak verteilten Kupferverbindung des

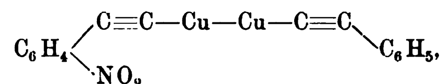
---

[1]) Lieb. Ann. 154, 162. — [2]) Lieb. Ann. 154, 159. — [3]) Jahresber. 76, 398. — [4]) Ber. 15, 50.

Phenylacetylens mit Luft erfordert ziemlich lange Zeit. Die Behandlung der Kupferverbindung mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung führt auch hier bequemer zum Ziel. Wir verfahren in diesem wie in allen folgenden Fällen in nachstehender Weise: Man trägt die einem Molekül des Acetylens entsprechende Menge der Kupferverbindung in eine kalt gesättigte und mit 1 Mol. Kali versetzte Lösung von 1 Mol. Ferricyankalium ein und läßt stehen, bis die voluminösen Flocken der ursprünglichen Kupferverbindung in einen körnigen, grünbraunen Niederschlag verwandelt sind, was in der Regel nach längstens 24 Stunden der Fall ist. Der Niederschag wird gewaschen, getrocknet und mit einem geeigneten Lösungsmittel, in diesem Falle Alkohol, extrahiert.

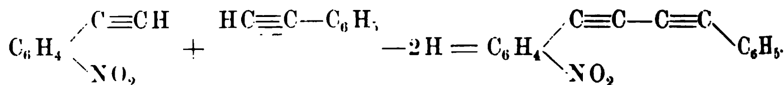
Orthomononitrodiphenyldiacetylen.

Diese Verbindung entsteht, wenn man die Kupferverbindungen des Phenylacetylens und seiner Orthonitroverbindung nach der Ferricyankaliummethode behandelt. Bessere Ausbeute erhält man, wenn man die beiden Substanzen zusammen in Alkohol löst und sie dann gleichzeitig mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung fällt; in diesem Falle entsteht nämlich fast ausschließlich die gemischte Verbindung. Ob dieser bessere Erfolg einer innigeren mechanischen Verteilung der Kupferverbindung zuzuschreiben ist oder der Bildung einer intermediären Kupferverbindung,



muß unentschieden bleiben, obgleich die Beantwortung dieser Frage für die Natur des Kupferchlorürs von großer Wichtigkeit wäre. Die Existenz der eben formulierten intermediären Kupferverbindung würde nämlich ein chemischer Beweis für die Zweiwertigkeit des Kupfers im Kupferchlorür sein.

Zur Reindarstellung der Substanz wird der Kupferniederschlag mit Chloroform extrahiert, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Zuerst kristallisiert eine kleine Menge der Dinitroverbindung, dann folgt die Mononitroverbindung und in der letzten Mutterlauge bleibt etwas nicht nitriertes Diacetylen. Das Chloroformextrakt besteht bei Anwendung gemischter Lösungen zu $^9/_{10}$ aus der Mononitroverbindung. Die Bildung dieses Körpers entspricht folgender Gleichung:

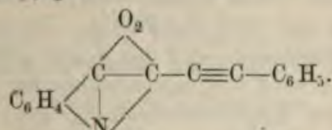


0,2145 g gaben 0,071 g H_2O und 0,6132 g CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_9NO_2$	Gefunden
C	77,73	77,58 Proz.
H	3,64	3,66 „

Das Orthomononitrodiphenyldiacetylen kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 145° anfangen zusammenzusintern und bei 154 bis 155° vollständig schmelzen. Es ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht löslich und ist wegen dieser Eigenschaften ohne Schwierigkeit von dem in Alkohol fast unlöslichen, zweifach nitrierten und von dem in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslichen, nicht nitrierten Diphenyldiacetylen zu trennen.

Die oben beschriebene Substanz verdient ein besonderes Interesse, weil sie die für die Indigobildung so wichtige Gruppe $\begin{matrix}-C \equiv C- \\ -NO_2\end{matrix}$ in einer anderen Verbindungsform wie die bisher beschriebenen Substanzen enthält. Konzentrierte Schwefelsäure löst dieselbe mit braunroter Farbe auf und verwandelt sie offenbar in eine Isatogenverbindung, welche aber leider nicht rein erhalten werden konnte. Beim Eingießen in Alkohol bleibt alles gelöst, und bei Anwendung von Wasser erhält man eine rote, amorphe Masse, welche sich leicht in Chloroform löst, aber nur teilweise daraus kristallisiert. Wenn dieser Körper daher auch nicht analysiert werden konnte, so unterliegt es doch seiner Entstehung nach keinem Zweifel, daß er mit dem Mononitrodiphenyldiacetylen isomer und ein Phenylacetylenylisatogen ist:



Vergleicht man diese Substanz mit dem Isatogensäureäther, so sollte man annehmen, daß bei der Reduktion desselben eine Kohlenwasserstoffverbindung des Indoxyls entstehen müßte. Es konnte indessen unter den verschiedensten Bedingungen kein faßbares Produkt erhalten werden. Zinkstaub entfärbt zwar die Lösung des roten Körpers in Eisessig, an der Luft kehrt die rote Farbe aber wieder, und auf Wasserzusatz scheidet sich ein schmieriger Körper aus.

Schwefelammon verwandelt ihn in eine ziegelrote Substanz, die sich auch nicht zum Kristallisieren bringen ließ. Eisenvitriol und konzentrierte Schwefelsäure wirken gar nicht darauf ein. Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen, daß eine Substanz, welche im Isatogensäureäther an Stelle der Carbäthoxylgruppe einen Kohlenwasserstoff enthält, nicht mehr imstande ist, Indigo oder einen verwandten Farbstoff zu erzeugen, womit die Tatsache vollständig übereinstimmt, daß die Isatogensäure, die Indoxylsäure und ihre Verbindungen nur dann Indigo liefern können, wenn Gelegenheit zur Abspaltung der Kohlensäure gegeben ist.

Da die Dinitroverbindung des Diphenyldiacetylens sich nur sehr schwierig reduzieren läßt und die Befürchtung nahe lag, daß ein Teil des Wasserstoffs sich auf die Acetylengruppe werfen würde, wurde die

Darstellung der Diamidoverbindung des Diphenyldiacetylens aus der Kupferverbindung des Amidophenylacetylens mittels der Ferricyankaliummethode versucht. Da hierbei der größte Teil der Substanz eine tiefergreifende Zersetzung erleidet, mußte man seine Zuflucht zu der Acetylverbindung nehmen.

Den Ausgangspunkt bildete das noch nicht näher beschriebene

Orthoamidophenylacetylen.

Fein gepulvertes Nitrophenylacetylen wird mit verdünntem Ammoniak übergossen und nach Zusatz von Zinkstaub einige Zeit tüchtig geschüttelt, wobei man durch Abkühlen eine zu starke Erwärmung verhindern muß. Nach Beendigung der Reaktion wird die Masse im Dampfstrom destilliert und die übergegangene Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Zur Entfernung von etwa noch unzersetzt gebliebener Nitroverbindung wird der Äther mit Salzsäure geschüttelt und die Base aus der letzteren mit Natronlauge gefällt. Auf diese Weise erhält man das Amidophenylacetylen als schwach gelb gefärbtes Öl von eigentümlichem, an Naphtalin erinnerndem Geruch, welcher bei großer Verdünnung dem der Indigküpe gleicht. Beim Stehenlassen an der Luft färbt sich das Öl allmählich braun und wird dickflüssig. Ein mit Alkohol und Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird davon gelb gefärbt. Die alkoholische Lösung der Substanz wird von ammoniakalischer Silberlösung hellgelb, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelb gefällt. Die Silberverbindung zersetzt sich schon beim Trocknen und verpufft beim Erhitzen; die Kupferverbindung ist beständiger.

Das salzsaure Salz wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung als gelbe Kristallmasse erhalten, welche in Wasser leicht löslich ist und sich beim Eindampfen der Lösung zersetzt.

I. 0,1575 g gaben 0,1462 g Chlorsilber.
II. 0,2187 g „ 0,1121 g Wasser und 0,4978 g Kohlensäure.

	Berechnet für C_8H_8NCl	Gefunden I	Gefunden II	
C	62,54	—	62,09	Proz.
H	5,21	—	5,71	„
Cl	23,13	22,99	—	„

Die Acetylverbindung bildet sich beim Zusammenbringen der Base mit Essigsäureanhydrid unter Wärmeentwickelung. Die Substanz kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 75°.

0,1909 g lieferten 0,1040 g Wasser und 0,5267 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$	Gefunden	
C	75,47	75,22	Proz.
H	5,66	6,02	„

Die Kupferverbindung ist gelb, die Silberverbindung gelblichweiß.

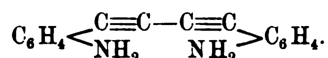
Orthodiamidodiphenyldiacetylen.

Die Acetylverbindung dieses Körpers wird durch Behandlung der Kupferverbindung des Acetylamidophenylacetylens nach der Ferricyankaliummethode erhalten. Der Kupferniederschlag wird mit Chloroform ausgezogen und das Extrakt aus Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltene. undeutlich kristallisierte, gewöhnlich rot gefärbte Substanz wird durch Kochen mit gleichen Teilen Wasser, Schwefelsäure und Alkohol verseift. Nachdem alles in Lösung gegangen, wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wenn nötig filtriert, und die Base mit Ammoniak gefällt. Der gelbe, amorphe Niederschlag verwandelt sich beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in sehr lange, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol, Äther und Säuren leicht löslich.

0,1917 g gaben 0,0915 g Wasser und 0,5825 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2$	Gefunden
C	82,76	82,88 Proz.
H	5,17	5,32 „

Die Formel der Substanz ist also:



Das salzsaure Salz, durch Verdunsten im Vakuum erhalten, bildet undeutliche, farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

0,1795 g gaben 0,1655 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2 . 2HCl$	Gefunden
Cl	23,28	22,84 Proz.

Die Diacetylverbindung erhält man am leichtesten rein durch Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid. Sie erscheint dann in langen, farblosen, stark glänzenden Nadeln, welche sich am Licht schnell schön rosenrot färben. Schmelzpunkt 231°.

0,2102 g gaben 0,1 g H_2O und 0,583 g CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2 . 2C_2H_3O$	Gefunden
C	75,95	75,64 Proz.
H	5,06	5,23 „

Die Base konnte auf keine Weise in Indigo oder einen verwandten Körper übergeführt werden.

Der Rest des Nitrophenylacetylens läßt sich nach der beschriebenen Methode übrigens auch mit Gruppen aus der fetten Reihe verknüpfen. So wurde eine derartige Substanz bei der Behandlung eines Gemisches der Kupferverbindungen des Nitrophenylacetylens und des Acetessigesters erhalten. Nähere Mitteilungen über diese, sowie ähnliche Synthesen mittels des Phenylacetylens stehen in Kürze bevor.

146. Mit Ludwig Landsberg: Über Synthesen mittels des Phenylacetylens und seiner Derivate.

(München; Ber. **15**, 212 [1882].)

In unserer neulichen Mitteilung[1]) haben wir einer Substanz Erwähnung getan, die wir aus den Kupferverbindungen des Orthonitrophenylacetylens und des Acetessigesters dargestellt haben. Wir haben inzwischen einige weitere Versuche mit diesem Körper gemacht und teilen heute schon die bis jetzt erhaltenen Resultate mit, da der eine von uns verhindert ist, die Untersuchung weiter fortzusetzen.

Die Darstellung des Körpers geschieht auf folgende Weise. Die Kupferverbindungen des Orthonitrophenylacetylens und des Acetessigesters werden möglichst innig gemischt und nach der früher angegebenen Methode mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung behandelt. Nach Beendigung der Oxydation wird die Reaktionsmasse getrocknet und mit Chloroform extrahiert. Aus dem Chloroform kristallisiert beim Erkalten sowie beim weiteren Eindampfen Dinitrodiphenyldiacetylen heraus; in der letzten Mutterlauge befindet sich der neue Körper. Derselbe wird nach dem Verdunsten des Chloroforms wiederholt aus heißem Alkohol umkristallisiert und mit Tierkohle gereinigt. Nach drei- bis viermaliger Kristallisation erhält man die Substanz rein. Dieselbe erscheint dann in gelben, mikroskopischen Nädelchen, die gewöhnlich zu Warzen vereinigt sind.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine sehr geringe. Aus je 20 g Nitrophenylacetylen und Acetessigester wurde nur $1^1/_2$ g reines Produkt erhalten. Eine etwas bessere Ausbeute scheint man zu bekommen, wenn man die beiden Substanzen zusammen in warmer, wässeriger Lösung mit einem Gemisch von ammoniakalischer Kupferchlorür- und Kupferchloridlösung fällt. Doch ist hierbei die zur Lösung des Nitrophenylacetylens erforderliche große Wassermenge sehr unbequem.

Der neue Körper ist in Chloroform leicht, in Alkohol und Äther ziemlich schwer löslich. Beim Erhitzen im Kapillarrohr zersetzt er sich plötzlich bei etwa 165°, ohne dabei eigentlich zu schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriol entsteht kein Indoin. Man kann vermittelst dieser Reaktion leicht die Abwesenheit von Dinitrodiphenyldiacetylen in der Substanz und somit die Reinheit derselben nachweisen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

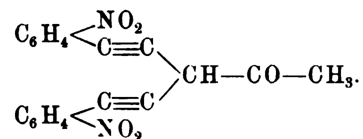
I. 0,1408 g gaben 0,0415 g Wasser und 0,3365 g Kohlensäure.
II. 0,2155 g „ 16,5 ccm Stickstoff bei 731 mm B. u. 13°, woraus sich 0,0188 g Stickstoff berechnet.

[1]) Ber. 15, 57.

Aus diesen Daten ergeben sich 65,2 Proz. Kohlenstoff, 3,27 Proz. Wasserstoff und 8,73 Proz. Stickstoff. Die weiter unten zu diskutierende Formel $C_{19}H_{12}N_2O_5$ erfordert 65,5 Proz. Kohlenstoff, 3,4 Proz. Wasserstoff und 8,05 Proz. Stickstoff.

Wird die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure zerrieben und dazu rauchende Schwefelsäure gesetzt, so entsteht bald eine dunkel braunrote Lösung, aus der sich beim Eintragen in Wasser ein Körper in roten Flocken abscheidet. Derselbe läßt sich aus Chloroform kristallisiert erhalten, löst sich auch in Alkohol und Äther leicht auf, zeigt aber große Neigung zum Verschmieren. Er besitzt ähnliche Eigenschaften wie die früher beschriebene, aus Orthomononitrodiphenyldiacetylen erhaltene, zur Isatogengruppe gehörige Substanz. Bei der Reduktion mit Schwefelammon konnte kein gut charakterisiertes Produkt erhalten werden. Zinkstaub entfärbt die Lösung des Körpers in Eisessig; beim Stehen an der Luft wird dieselbe indessen alsbald wieder rot gefärbt. Dagegen entsteht beim Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub eine hellrote Lösung, aus der sich beim Eintragen in Wasser ein farbloser, fester Körper abscheidet. Derselbe konnte der erhaltenen geringen Menge wegen noch nicht näher untersucht werden.

Über die Zusammensetzung der Substanz können wir einstweilen nur Vermutungen aussprechen. Wahrscheinlich ist dieselbe entstanden durch Zusammentreten von 1 Mol. Acetessigester mit 2 Mol. Nitrophenylacetylen unter Abspaltung der Carboxylgruppe des Acetessigesters. Für die Ketonnatur des Körpers spricht der Umstand, daß beim Behandeln desselben mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge die Entstehung einer Säure nicht zu beobachten war. Die Konstitution des Körpers läßt sich vielleicht durch folgende Formel ausdrücken:



Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure müßte daraus ein Körper entstehen, der zweimal die Isatogengruppe enthält, der aber nicht imstande ist, Indigo zu liefern, weil die beiden Isatogengruppen durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind.

Schließlich wollen wir noch erwähnen, daß wir eine Reihe von Versuchen angestellt haben, um aus der Silberverbindung des Orthonitrophenylacetylens durch Behandeln mit Jodäthyl ein Äthylnitrophenylacetylen zu erhalten. Dies ist indessen nicht gelungen; es wird immer Nitrophenylacetylen zurückerhalten, und es war uns nicht möglich, einen Körper von obiger Zusammensetzung nachzuweisen.

---

148. Über die Verbindungen der Indigogruppe.

Dritte Abhandlung[1]).

(München; Ber. 15, 775 [1882].)

§ 1. Oxydation des Indoxylsäureäthers.

Der Indoxylsäureäther wird von allen Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd, Eisenchlorid, Ferricyankalium in alkalischer Lösung, Chromsäure und übermangansaurem Kali mit Leichtigkeit oxydiert. Bei Anwendung saurer Oxydationsmittel lassen sich drei aufeinander folgende Oxydationsstufen nachweisen:

Indoxylsäureäther	$C_{11}H_{11}NO_3$	—
Indoxanthydsäureäther . . .	—	$C_{22}H_{20}N_2O_6$
Indoxanthinsäureäther . . .	$C_{11}H_{11}NO_4$	—
Äthyloxalylanthranilsäure . .	$C_{11}H_{11}NO_5$	—

Da der Indoxanthydsäureäther ein dem Isatyd ähnliches Kondensationsprodukt zwischen Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther zu sein scheint, so werde ich denselben erst bei einer späteren Gelegenheit beschreiben:

Indoxanthinsäureäther.

Zur Darstellung dieses Äthers eignet sich am besten die Oxydation des Indoxylsäureäthers mittels Eisenchlorid, jedoch gehört diese Operation zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei werdende Salzsäure den Indoxanthinsäureäther zersetzt und die Reaktion außerdem bei dem intermediären Körper stehen bleiben kann. Am besten hat sich folgende Methode bewährt:

1 Tl. Indoxylsäureäther wird in 4 Tln. Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat aus 2 Tln. käuflichem, kristallisiertem Eisenchlorid. Dies Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Temperatur gebrachten Lösung von 4 Tln. kristallisiertem Eisenchlorid in 4 Tln. Aceton mit einem Mal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Nun wird eine beträchtliche Quantität von 60° warmem Wasser hinzugefügt und die gelb gewordene Lösung von dem Eisenoxydhydrat und dem etwa gebildeten Indoxanthydsäureäther abfiltriert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem vollständigen Verdunsten des acetonhaltigen Äthers hinterbleibt eine schmierige Masse, welche durch Übergießen mit Äther kristallinisch wird. Zur Reinigung werden die so erhaltenen Kristallkrusten mit Äther gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert.

Aus der heißen Lösung scheidet sich der Körper in strohgelben Nadeln ab, beim langsamen Verdunsten erhält man ihn in langen, monoklinen Prismen, welche in durchfallendem Lichte schwefelgelb, in auf-

[1]) Ber. 15, 50 (Zweite Abhandlung).

fallendem grüngelb erscheinen. Beim Erwärmen fängt er bei 102° an zusammenzusintern, schmilzt bei 107° vollständig und erstarrt langsam zu einer glasigen Masse.

In Wasser löst sich der Körper mit intensiv gelber Farbe ohne Fluoreszenz und scheidet sich beim Eindampfen in Öltropfen aus. Kochen mit Wasser verträgt er nicht ohne teilweise Zersetzung, beim Verdunsten einer wässerigen Lösung scheidet er sich in großen, konzentrisch gruppierten Prismen ab. Die schwach gelbe, ätherische Lösung zeichnet sich durch eine geringe grünliche Fluoreszenz aus.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{11}H_{11}NO_4$.

	Berechnet	Gefunden			
C	59,73	59,3	59,59	59,47	Proz.
H	4,97	4,9	4,88	5,24	„

Der Indoxanthinsäureäther hat keinen ausgesprochen sauren Charakter. Die gelbe, wässerige Lösung wird von Alkalien entfärbt und zwar unter vollständiger Zersetzung und Bildung von Anthranilsäure.

Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure einen gelben, amorphen Niederschlag aus, der nicht kristallinisch erhalten werden konnte.

Der Analyse nach scheint die Substanz die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O_7$ zu besitzen und daher aus zwei Molekülen Indoxanthinsäureäther unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden zu sein. In Alkalien löst sie sich mit schmutzig grüner, rasch hellgelb werdender Farbe, Säuren fällen aus dieser Lösung indigblaue Flocken einer in Wasser ganz unlöslichen Säure, die sich in Alkalien wieder mit gelblicher Farbe löst. Dies Verhalten kann mit Vorteil zum Nachweis des Indoxanthinsäureäthers benutzt werden.

Die Konstitution des Indoxanthinsäureäthers läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus seinem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Oxydationsmittel ableiten.

Nitrosamin des Indoxanthinsäureäthers.

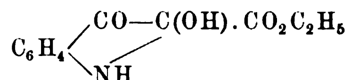
Trägt man salpetrigsaures Natron in eine wässerige Lösung von Indoxanthinsäureäther ein, so wird die gelbe Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure unter Trübung entfärbt, und nach wenigen Minuten erfolgt die Abscheidung fast farbloser Nadeln, welche durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt wurden.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Substanz in schwach gelblichen Nadeln oder bei sehr langsamem Verdunsten in tafelförmigen Kristallen aus, welche die Zusammensetzung eines Nitrosoindoxanthinsäureäthers, $C_{11}H_{10}(NO)NO_4$, besitzen:

	Berechnet	Gefunden	
C	52,80	52,52	Proz.
H	4,00	4,20	„

Der Körper schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 113°, ist

in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich. Zinkstaub und Essigsäure, sowie Eisenvitriol und Essigsäure regenerieren aus demselben Indoxanthinsäureäther, Phenol und Schwefelsäure geben damit sehr schön die Liebermannsche Reaktion, woraus hervorgeht, daß der Körper ein Nitrosamin ist. Da der Indoxanthinsäureäther hiernach eine Imidogruppe enthalten muß, so kann man ihn in folgender Weise formulieren:



Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die Bildung der Äthyloxalylanthranilsäure bei der Oxydation des Indoxanthinsäureäthers bestätigt.

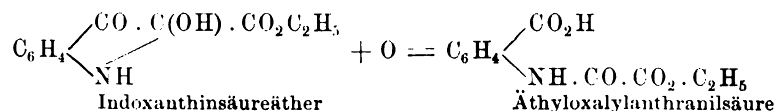
Äthyloxalylanthranilsäure.

Behandelt man Indoxylsäureäther mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so wird zuerst Indoxanthinsäureäther gebildet, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man sofort nach dem Zusammenbringen der genannten Substanzen die weitere Einwirkung der Chromsäure durch Zusatz von schwefliger Säure verhindert und dann mit Äther ausschüttelt. Geschieht der Zusatz von schwefliger Säure aber nicht, so schreitet die Oxydation bis zur Bildung von Äthyloxalylanthranilsäure fort.

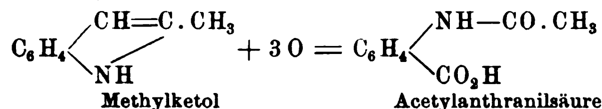
Zur Darstellung dieser Säure verfährt man folgendermaßen. Eine Lösung von 1 Tl. Indoxylsäureäther in 30 Tln. sehr verdünnter Natronlauge wird in eine auf 85° erwärmte und mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von $2^1/_2$ Tln. rotem chromsaurem Kali in 20 Tln. Wasser gegossen. Sowie die Ausscheidung von farblosen Nadeln beginnt, wird die Flüssigkeit abgekühlt, wobei sich eine große Menge derselben Substanz abscheidet. Die abfiltrierten Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert und die in Form verfilzter Nadeln vom Schmelzpunkt 180 bis 181° erhaltene Substanz analysiert.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_5$	Gefunden
C	55,6	55,2 Proz.
H	4,6	4,5 „

Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt der Körper in Oxalsäure und Anthranilsäure und verhält sich andererseits als eine starke Säure, wonach derselbe als Äthyloxalylanthranilsäure aufzufassen ist. Die Bildung derselben aus dem Indoxanthinsäureäther, welcher vorübergehend aus dem Indoxylsäureäther entsteht, geschieht durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms in folgender Weise:



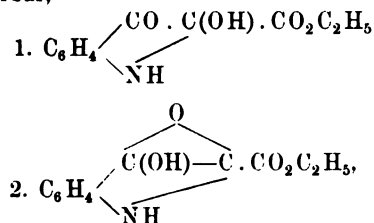
Es findet hier also eine Sprengung des kohlenstoffhaltigen Seitenringes statt, welche durchaus der Bildung der Acetylanthranilsäure aus Methylketol entspricht[1]):



Man wird hierdurch auf die Vermutung geführt, daß das Methylketol auch ein sauerstoffärmeres, dem Indoxanthinsäureäther entsprechendes Zwischenprodukt bei einer gemäßigten Oxydation liefern müsse. In der Tat wird dasselbe auch unter den gleichen Umständen wie der Indoxylsäureäther durch Eisenchlorid in eine in Wasser lösliche, gelbe Substanz verwandelt, deren nähere Untersuchung bisher wegen Mangel an Material unterbleiben mußte.

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei der Oxydation derartiger Substanzen offenbar eine große Tendenz zur Bildung von anilidartigen Substitutionsprodukten der Anthranilsäure vorhanden ist, da auch Friedländer und Ostermaier[2]) bei der Oxydation des Carbostyrils eine Oxalylanthranilsäure erhalten haben.

Wenn man nun nach den mitgeteilten Tatsachen die Formel des Indoxanthinsäureäthers einer Diskussion unterwerfen will, so ergibt sich aus der Bildung eines Nitrosamins die Existenz einer Imidogruppe in demselben, welche, gemäß der Bildung der Äthyloxalylanthranilsäure, mit dem — vom Benzol aus gerechnet — zweiten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbunden sein muß. Hiernach sind überhaupt nur zwei Formeln konstruierbar,



welche als verschiedene Anhydride eines und desselben Trihydroxylderivates erscheinen.

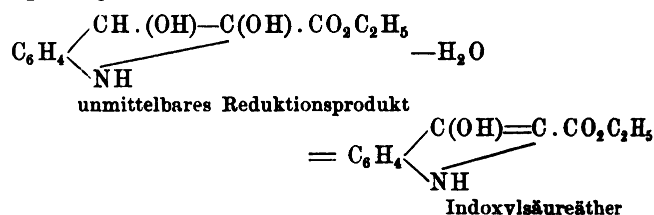
Die erstere von diesen beiden schmiegt sich am besten den Tatsachen an, und ich werde sie daher den folgenden Betrachtungen zugrunde legen, ohne daß ich gerade die Unrichtigkeit der zweiten beweisen könnte.

§ 2. Reduktion des Indoxanthinsäureäthers.

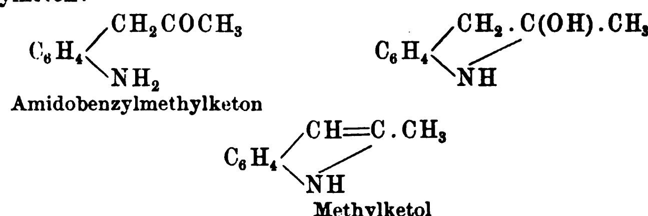
Indoxanthinsäureäther wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Jodwasserstoffsäure leicht in Indoxylsäureäther

[1]) Ber. **14**, 879; O. R. Jackson. — [2]) Ber. **15**, 332.

zurückgeführt. Der Vorgang dabei besteht in **Wasserstoffzufuhr und Wasserabspaltung**, verläuft daher wahrscheinlich in zwei Phasen:



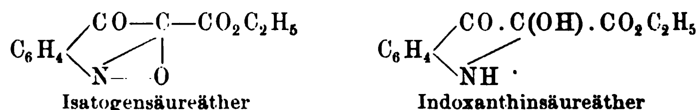
entsprechend der Bildung des Methylketols aus dem Amidobenzylmethylketon:



und macht es wahrscheinlich, daß die in der ersten Abhandlung mitgeteilte Formel des Indoxylsäureäthers unrichtig ist.

§ 3. Konstitution des Isatogensäureäthers.

Schwache, gewöhnliche Reduktionsmittel, selbst Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung, verwandeln den Isatogensäureäther sofort in Indoxylsäureäther, und man kann aus dieser Reaktion keinen Schluß auf die Natur des Isatogensäureäthers ziehen, da ein Sauerstoffatom gänzlich entfernt wird. Erwärmt man dagegen eine wässerige Lösung des Isatogensäureäthers mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol, so wird Indoxanthinsäureäther gebildet, welcher durch die Überführung in die blaue Säure nachgewiesen werden konnte. Hierdurch wird es nun möglich, die Formel des Isatogensäureäthers in einen äußerst einfachen Zusammenhang mit der des Indoxanthinsäureäthers zu bringen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Es wird hiernach in dem Isatogensäureäther eine Gruppe N—C
\/
O
angenommen, welche sich von der Azoxygruppe N—N nur durch die
\/
O
Vertretung eines Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom unter-

scheidet, und die ich deshalb „Carbazoxygruppe" benennen will. Bei der Bildung des Indoxanthinsäureäthers wird der Sauerstoff durch den hinzutretenden Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung einer Imido- und einer Hydroxylgruppe von dem Stickstoff losgelöst.

Mit dieser Auffassung steht übrigens auch die Einwirkung der Alkalien auf beide Äther in völligem Einklang, da der Isatogensäureäther hierbei Azobenzoesäure, der Indoxanthinsäureäther Amidobenzoesäure liefert.

§ 4. Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Körper der Indoxylgruppe.

Salpetrige Säure führt den Indoxanthinsäureäther, wie schon oben angegeben, in ein Nitrosamin über. Die Körper der Indoxylgruppe liefern ebenfalls, mit Ausnahme der Äthylindoxylsäure, Nitrosamine, doch vollzieht sich dieser Vorgang nur beim Äthylindoxyl ohne Nebenreaktionen. Die Äthylindoxylsäure endlich wird durch salpetrige Säure in Nitrosoindoxyl verwandelt, welches die Nitrosogruppe in der kohlenstoffhaltigen Seitenkette enthält.

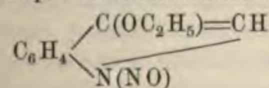
Nitrosamin des Äthylindoxyls.

Äthylindoxyl wird in Alkohol, welcher mit etwas Eisessig versetzt ist, gelöst und etwas salpetrigsaures Natron hinzugefügt. Gießt man die klare, gelbe Flüssigkeit in Wasser, so scheiden sich schwach gelbliche, feine Nadeln aus, die, aus Äther umkristallisiert, gelbe Prismen liefern. Der Körper schmilzt bei 84 bis 85°, ist unlöslich in Wasser und in Alkalien, dagegen leicht löslich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Durch Reduktionsmittel wird er in Äthylindoxyl zurückverwandelt, beim Erwärmen mit Salzsäure liefert er unter Gasentwickelung Indigo und gibt die Liebermannsche Reaktion. Er ist also unzweifelhaft ein Nitrosamin des Äthylindoxyls.

Die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
C	63,1	62,9	63,05 Proz.
H	5,2	5,5	5,46 „

und hiernach hat der Körper die Konstitution:



Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Äthylindoxylsäureäther.

Wird Äthylindoxylsäureäther in Eisessig gelöst und salpetrigsaures Natron hinzugefügt, so tritt eine gelbe Färbung ein, welche mit der Zeit intensiver wird. Verdünnt man die Flüssigkeit nach drei bis vier

Stunden mit Wasser, so scheidet sich ein gelber, kristallinischer Körper aus, welcher aus Äther in kurzen, dicken Prismen von schwach gelblicher Farbe kristallisiert. Der Körper schmilzt bei 121° und ist in Äther viel schwerer löslich als die beiden bisher beschriebenen Nitrosoderivate. Bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub scheint er zu gleicher Zeit Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther zu geben, so daß wahrscheinlich hier ein intermediäres Nitrosamin vorliegt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Indoxylsäureäther.

Behandelt man den Indoxylsäureäther in Eisessiglösung mit salpetrigsaurem Natron, so entsteht als Hauptprodukt ein sehr schwer löslicher, schwach gelber, kristallinischer Körper, der wahrscheinlich ein Nitrosoderivat des Indoxanthydsäureäthers ist. Nach dem Auskochen mit Äther schmilzt er bei 173° unter Zersetzung. Die Resultate der Analyse und die Unlöslichkeit in Alkalien, welche der Körper mit dem Indoxanthydsäureäther teilt, machen die Formel $C_{22}H_{18}N_4O_8$ wahrscheinlich, wonach der Körper unter Berücksichtigung des Umstandes, daß er die Liebermannsche Reaktion gibt, als Dinitrosamin des Indoxanthydsäureäthers anzusprechen ist. Daneben bilden sich noch zwei andere Körper, von denen der eine bei 120°, der andere unter Zersetzung bei 143° schmilzt. Da keiner von den dreien in verdünnten Alkalien löslich ist, so scheint bei dieser Reaktion ein einfaches Nitrosamin des Indoxylsäureäthers überhaupt nicht gebildet zu werden und ebensowenig konnte dabei das Nitrosamin des Indoxanthinsäureäthers aufgefunden werden. Der Vorgang bei der Behandlung des Äthylindoxylsäureäthers und des Indoxylsäureäthers mit salpetriger Säure ist also der, daß unter gleichzeitiger Oxydation und Nitrosierung Nitrosamine von Kondensationsprodukten gebildet werden, welche, wie es scheint, zwischen dem Indoxylsäure- und dem Indoxanthinsäureäther in der Mitte liegen.

Nitrosoindoxyl, Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf Äthylindoxylsäure.

In der ersten Mitteilung über die Verbindungen der Indigogruppe[1]) habe ich angegeben, daß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Äthylindoxylsäure ein Nitrosoderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}(NO)NO_3$ entsteht. Bei der Wiederholung der Analyse mit einer reineren Substanz hat sich indessen herausgestellt, daß dem Körper die Zusammensetzung $C_8H_6(NO)NO$ zukommt, und daß er also als ein Nitrosoindoxyl aufzufassen ist.

Zur Darstellung fügt man zu einer Lösung der Äthylindoxylsäure in wässerigem kohlensaurem Natron etwas mehr als die berechnete

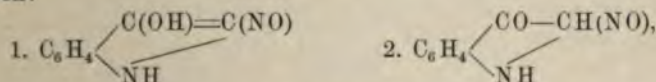
[1]) Ber. 14, 1743.

Menge salpetrigsauren Natrons hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und erfüllt sich mit einer reichlichen Menge feiner Nadeln von gelber Farbe, welche zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden. So wird das Nitrosoindoxyl in stark glänzenden, flachen Nadeln von orangegelber oder gelber Farbe erhalten, welche sich durch große Beständigkeit auszeichnen und sich erst gegen 200° zersetzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

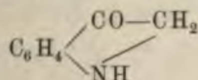
I. 0,1490 g Substanz gaben 0,3213 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
II. 0,2104 „ „ „ 0,4588 „ „ „ 0,0762 „ „
III. 0,1381 „ „ „ 21,2 ccm Stickstoff bei 12° und 714,5 mm Barometerstand = 0,0236 g N.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden I	II	III	
C	59,25	58,8	59,47	—	Proz.
H	3,70	3,7	4,02	—	„
N	17,2	—	—	17,11	„

Die Analyse dieser Substanz zeigt, daß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Äthylindoxylsäure Kohlensäure abgespalten und Äthyl durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Substanz ist daher ein Nitrosoindoxyl und enthält die Nitrosogruppe an einem Kohlenstoffatom der Seitenkette, wie aus dem Verhalten derselben hervorgeht. Unter dieser Voraussetzung lassen sich zwei Formeln für diese Substanz konstruieren:



von denen die erste sich an die Formeln der bisher beschriebenen Indoxylderivate anschließt, während die zweite ein Nitrososubstitutionsprodukt eines umgekehrten Oxindols



ausdrückt.

Ein solches umgekehrtes Oxindol, welches durch eine einfache Atomverschiebung aus dem Indoxyl entstehen kann, würde aller Wahrscheinlichkeit nach keine sauren Eigenschaften besitzen und daher durch Nitrosierung eine höchstens einbasische Säure liefern. Da das Nitrosoindoxyl nun eine schwache zweibasische Säure ist, so wird dadurch die erste Formel wahrscheinlicher gemacht, welche auch den folgenden Auseinandersetzungen zugrunde gelegt werden soll.

1. Das Nitrosoindoxyl hat einen phenolartigen Charakter und wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt, wodurch es sich wesentlich von der Äthylindoxylsäure unterscheidet.

2. Das Nitrosoindoxyl hat den Charakter einer schwachen zwei-

basischen Säure. Die neutrale ammoniakalische Lösung gibt mit salpetersaurem Silber einen braunen Niederschlag, welcher durch einen Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung violett wird. Ferner liefert es einen Äther, der noch saure Eigenschaften besitzt. Zur Darstellung desselben wurde eine alkoholische Lösung mit einem Molekül Kalihydrat versetzt und mit einem Überschuß von Jodäthyl so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Der entstandene Äther wurde darauf mit Wasser ausgefällt und durch Behandlung mit Sodalösung von unveränderter Substanz befreit. Das äthylierte Nitrosoindoxyl stellt bräunlich gelbe Blättchen dar vom Schmelzpunkt 135°, welche sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe lösen. Silbernitrat fällt daraus ein blaues Silbersalz, ein Verhalten, welches ganz an die Violursäure — Nitrosomalonylharnstoff — erinnert.

3. Das Nitrosoindoxyl liefert nicht die Liebermannsche Reaktion, ist also kein Nitrosamin.

4. Das Nitrosoindoxyl geht durch Reduktion nicht in Indoxyl über. Die gelbe Lösung der Substanz in Essigsäure wird durch Zinkstaub schnell entfärbt, wird die Lösung mit Ammoniak versetzt, so tritt keine Indigobildung ein, es ist also kein Indoxyl gebildet. An eine Hydrazinbildung ist nicht zu denken, weil der ursprüngliche Körper nicht die Liebermannsche Reaktion liefert. Wird die reduzierte Lösung des Nitrosoindoxyls mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure behandelt, so findet eine glatte Isatinbildung schon in der Kälte statt. Das Isatin, aus Wasser umkristallisiert und bei 70° getrocknet, gab folgende Zahlen bei der Analyse: berechnet C 65.31 Proz., H 3,4 Proz.; gefunden C 65,11 Proz., H 3,6 Proz. Hiernach muß die durch Reduktion des Nitrosoindoxyls entstandene Basis als ein Amidoindoxyl angesprochen werden.

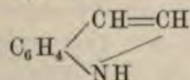
Fragt man sich jetzt, weshalb die Äthylindoxylsäure nicht wie alle anderen Körper dieser Gruppe ein Nitrosamin liefert, so kann dafür nur der Grund angegeben werden, daß die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe den Eintritt der Nitrosogruppe in die Imidogruppe verhindern. Infolgedessen muß, wenn überhaupt eine Nitrosierung stattfinden soll, Kohlensäure abgespalten werden. Der gleichzeitige Austritt des Äthyls ist ebenfalls verständlich, da ja auch der Äthylindoxylsäureäther bei der Behandlung mit salpetriger Säure das Äthyl der Äthoxylgruppe verliert, wobei allerdings bemerkt werden muß, daß dies beim Äthylindoxyl nicht der Fall ist.

§ 5. Beziehungen des Indols zur Indoxylgruppe.

Wenn auch die künstliche Überführung des Indols in Indoxyl oder des Indoxyls in Indol bisher noch nicht bewerkstelligt ist, so macht doch der Umstand, daß der tierische Organismus das Indol in Indoxyl verwandelt, neben den phenolartigen Eigenschaften des letzteren, es im

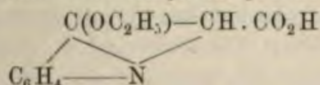
hohen Grade wahrscheinlich, daß das Indoxyl ein hydroxyliertes Indol ist. Baumann und Tiemann haben daher auch das Indoxyl in dieser Weise formuliert unter Zugrundelegung der von mir aufgestellten Indolformel, indem sie, ohne weiter auf die Natur des Indols einzugehen, den phenolartigen Charakter des Indoxyls aus der Bildung des indoxylschwefelsauren Kalis ableiten.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Formel



ist vor allen Dingen der Nachweis der Imidogruppe erforderlich. Da nun Nenckis Untersuchungen [1]) über den durch salpetrige Säure erzeugten roten Körper gezeigt haben, daß derselbe ein kompliziertes Kondensationsprodukt ist, was übrigens auch schon aus seinem Äußeren hervorgeht, so war die von mir dargestellte Acetylverbindung die erste Tatsache, welche für die Anwesenheit einer Imidogruppe sprach. Andererseits war die Schwierigkeit, mit der die Acetylierung vor sich geht, so befremdend, daß ich mich bei Gelegenheit der Besprechung des ganz ähnlichen Verhaltens des Methylketols in Jacksons Abhandlung über Methylketol [2]) veranlaßt sah, meinen Zweifeln über die Konstitution des Indols und des Methylketols Ausdruck zu geben.

Kurze Zeit darauf wurde die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Äthylindoxylsäure untersucht. Da der hierbei gebildete Körper, später als Nitrosoindoxyl erkannt, nach den Resultaten einer damit vorgenommenen Analyse für eine Nitrosoäthylindoxylsäure gehalten wurde, und da derselbe außerdem die Nitrosogruppe unzweifelhaft an Kohlenstoff gebunden enthält, so konnte der Äthylindoxylsäure nur die Formel:



zugeschrieben und für das Indol eine entsprechende ins Auge gefaßt werden.

Diese Annahme wurde indessen zweifelhaft, als beobachtet wurde, daß der Indoxanthinsäureäther ein Nitrosamin liefert, da es höchst unwahrscheinlich erscheinen mußte, daß bei der Reduktion des Indoxanthinsäureäthers zu Indoxylsäureäther der am Stickstoff befindliche Wasserstoff des ersteren entfernt werden sollte. Infolgedessen wurden die Produkte der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Körper der Indoxylgruppe eingehender studiert und dabei die oben niedergelegten Resultate erhalten, welche die Imidnatur der ganzen Gruppe unzweifelhaft machten.

Nachdem dieses festgestellt war, drängten die erworbenen Kenntnisse zu einer Revision der Chemie des Indols und zu erneuten Ver-

---

[1]) Ber. **8**, 722. — [2]) Ber. **14**, 881.

suchen, die Imidogruppe in demselben nachzuweisen, wozu zunächst das Chloroxindolchlorid benutzt wurde, welches seinem ganzen Verhalten nach unzweifelhaft ein Dichlorindol ist.

Methyldichlorindol.

Bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Oxindol habe ich vor einiger Zeit[1]) das Chloroxindolchlorid von der Zusammensetzung $C_8H_5Cl_2N$ erhalten, dem ich, der Analogie mit der Bildung des Isatinchlorids Rechnung tragend, die Konstitution



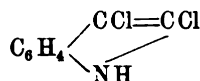
zugeschrieben habe. Die Bedingungen des Versuches sind nach den Erfahrungen, welche Wallach gesammelt, offenbar der Bildung einer derartigen Substanz äußerst günstig, und wenn es sich nun herausstellen sollte, daß dieser Körper trotzdem eine Imidogruppe enthält, so würde damit ein schlagender Beweis für die Beständigkeit der Imidogruppe in dieser Körperklasse beigebracht sein.

Die Existenz eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs im Chloroxindolchlorid wird in der Tat schon durch die Löslichkeit in Alkalien wahrscheinlich und findet eine weitere Bestätigung in der Ersetzbarkeit dieses Wasserstoffs durch Alkoholradikale.

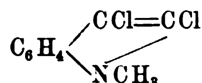
Wird Chloroxindolchlorid in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natronhydrat und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre etwa zehn Minuten auf 100° erwärmt, so findet eine reichliche Abscheidung von Jodnatrium statt. Längeres Erhitzen ist wegen Verharzung zu vermeiden. Verjagt man nun aus dem Röhreninhalt das Jodmethyl durch Verdampfen und destilliert den Rückstand im Dampfstrom, so geht ein kristallinisch erstarrendes Öl über. Der neue Körper unterscheidet sich vom Chloroxindolchlorid durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, ferner durch seinen schwachen, an Chlorbenzol erinnernden Geruch. Er färbt ebensowenig wie das Chloroxindolchlorid einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan, schmilzt bei 58 bis 59°, ist in Wasser so gut wie unlöslich und wird von salpetriger Säure nicht angegriffen, während Chloroxindolchlorid in Eisessiglösung damit einen durch Wasser fällbaren gelben Körper liefert. Der unter Wasser geschmolzene Körper erstarrt zu einem Aggregat von dicken Nadeln, aus verdünntem Weingeist kristallisiert derselbe in langen, atlasglänzenden Nadeln. Die Analyse zeigt, daß die Substanz ein methyliertes Chloroxindolchlorid ist von der Formel $C_9H_7Cl_2N$; berechnet C 54,0 Proz., H 3,5 Proz., Cl 35,5 Proz.; gefunden C 53,73 Proz., H 3,84 Proz., Cl 35,71 Proz.

Hieraus geht hervor, daß das Chloroxindolchlorid die Konstitution

[1]) Ber. 12, 456.



besitzt, und daß der eben beschriebene Äther folgendermaßen zu formulieren ist:



Unter der Voraussetzung, daß das Chloroxindolchlorid ein Dichlorindol ist, wäre somit nachgewiesen, daß das Indol und somit auch das Methylketol, welches unzweifelhaft ein Methylindol ist, die Imidogruppe enthalten. Da nun in dem ersten Teile dieser Abhandlung gezeigt worden ist, daß den Indoxylderivaten dieselbe Konstitution zukommt, so wäre damit endlich auf experimentellem Wege der Satz, den ich vor langen Jahren als Programm für die Untersuchungen über den Indigo aufgestellt und an dessen Richtigkeit ich nie gezweifelt habe, bewiesen, daß das Indol die Muttersubstanz der Indigogruppe ist. Wenn ich im Laufe meiner Arbeiten für die Indoxylderivate eine andere Formel aufgestellt habe, so geschah dieses unter der gleichzeitigen Voraussetzung, daß die Formel des Indols in demselben Sinne zu ändern wäre, wofür verschiedene Tatsachen zu sprechen schienen. Ich habe der Kürze halber in den vorläufigen Veröffentlichungen meinen Gedanken hierüber nicht immer deutlichen Ausdruck gegeben, und dies mag wohl der Grund gewesen sein, welcher Herrn Ljubawin[1]) zu dem Versuche veranlaßt hat, den scheinbar zerrissenen Gedankengang wieder herzustellen. Wie gefährlich es aber ist, auf diesem Gebiete mit der Feder allein Eroberungen machen zu wollen, beweist unter anderem die Indigoformel Ljubawins, welche nach meiner letzten Veröffentlichung[2]) einer jeden Berechtigung entbehrt.

Schließlich spreche ich die Hoffnung aus, daß es mir in nicht zu langer Zeit gelingen werde, auf dem bisher eingeschlagenen Wege experimenteller Forschung und mit der wertvollen Hilfe des Herrn Dr. Spiegel, welcher mich bei der Ausführung dieser Untersuchung auf das erfolgreichste unterstützt hat, die letzten Zweifel über die Natur der Indigogruppe zu heben.

---

150. Mit Spir. Oekonomides: Über das Isatin.

(München; Ber. 15, 2093 [1882].)

Trotzdem über die Konstitution des Isatins schon viel gearbeitet und noch mehr spekuliert worden ist, kennt man die Natur dieses Körpers doch nicht in genügendem Maße. Denn wenn es auch nach

[1]) Ber. 15, 247. — [2]) Ber. 15, 50.

der Isatinsynthese von Baeyer und mehr noch nach der von Claisen und Shadwell als feststehend betrachtet werden muß, daß die Isatinsäure nichts anderes als Orthoamidophenylglyoxylsäure ist, so bleibt es doch zweifelhaft, in welcher Weise beim Übergange derselben in Isatin das Wasser abgespalten wird, und welche Vorgänge etwa noch diesen Wasserverlust begleiten. Die Geschichte der Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete des Indigos hat genugsam gelehrt, wie wenig man sich dabei auf Analogien, die anderen Zweigen der organischen Chemie entlehnt sind, verlassen kann, und so wird es denn auch hier nicht wundernehmen, wenn die nachfolgenden Tatsachen zeigen, daß das Isatin etwas ganz anderes ist, als die meisten Chemiker geglaubt haben.

§ 1. Die Äther des Isatins.

Die Darstellung der Äther des Isatins ist wegen der großen Unbeständigkeit derselben mit Schwierigkeiten verknüpft und gelingt nur bei Befolgung gewisser Vorsichtsmaßregeln.

Methylisatin.

Zu einem Gemisch von eiskaltem Wasser und fein gepulvertem Isatin wird etwas weniger als die berechnete Menge Kalilauge und darauf sofort die nötige Menge einer Lösung von salpetersaurem Silber hinzugesetzt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag von Isatinsilber wird schnell abfiltriert, erst mit Wasser, dann zur Entfernung des überschüssigen Isatins mit Alkohol ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Das Isatinsilber wird darauf mit überschüssigem Jodmethyl oder der berechneten Menge Jodmethyl und etwas über Natrium getrocknetem Äther in einem geschlossenen Gefäße 48 Stunden stehen gelassen, und die so erhaltene Masse drei- bis viermal mit kleinen Mengen Benzol ausgezogen. Die so erhaltene Benzollösung wird endlich zur Entfernung von Verunreinigungen mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzt, abfiltriert und im Wasserbade zur Trockene gebracht. Die Lösung dieses Rückstandes in möglichst wenig heißem Benzol liefert beim Erkalten den Methyläther in ziemlich großen, rhombischen Prismen von blutroter Farbe.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Zusammensetzung eines Methyläthers des Isatins übereinstimmen.

	Berechnet für $C_8H_4(CH_3)NO_2$	Gefunden	
C	67,08	66,81	66,96 Proz.
H	4,35	4,7	4,48 „

Während der noch nicht veröffentlichte Schmelzpunkt des Isatins bei 200 bis 201° liegt, schmilzt der Methyläther bei 101 bis 102° und zwar zu einer klaren, roten Flüssigkeit. Er löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Aceton, etwas schwieriger in Alkohol und sehr wenig in Ligroin mit gelbroter Farbe. Von verdünnter Kalilauge

wird er langsam mit gelbroter Farbe gelöst. Die Lösung gibt auf Zusatz einer Säure nicht Methylisatin oder Methylisatinsäure, sondern zurückgebildetes Isatin.

Methylisatoid.

Der Methyläther des Isatins verwandelt sich außerordentlich leicht in einen gelben Körper, der offenbar ein Kondensationsprodukt ist. Arbeitet man bei der Darstellung des Äthers nicht schnell und vorsichtig, so geht derselbe unter den Händen in die gelbe Substanz über. Ebenso erleidet der Äther diese Umwandlung beim Aufbewahren. In kurzer Zeit werden die blutroten Kristalle matt und zerfallen nach einigen Tagen zu einem gelben Pulver, welches in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist.

Aus Alkohol umkristallisiert, wird der Körper in gelben, warzenförmig gruppierten Nädelchen erhalten, welche bei der Analyse Zahlen gaben, die in der Mitte zwischen den für Isatin und den für den Methyläther verlangten liegen und mit der Formel



$$C_8H_5NO_2 + C_9H_7NO_2 = C_{17}H_{12}N_2O_4$$

übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet für			
		Isatin	$C_{17}H_{12}N_2O_4$	Methylisatin	
C	66,07	65,30	66,20	67,08	Proz.
H	4,15	3,40	3,89	4,34	„

Wir haben diesem Kondensationsprodukt den Namen Methylisatoid gegeben. Das Methylisatoid schmilzt bei 219° unter Zersetzung, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure und Benzol nicht die blaue Indopheninreaktion. Alkalien regenerieren dagegen Isatin. Kocht man den Körper mit verdünnter Natronlauge, so löst er sich mit hellroter, schnell in Gelb umschlagender Farbe. Säuren fällen jetzt aus der Lösung Isatin. Eine eingehende Besprechung dieser Körperklasse folgt bei der genauer studierten Bromverbindung.

§ 2. Die Äther des Bromisatins.

Die Äther des Bromisatins, welche in derselben Weise dargestellt werden können wie die des Isatins, zeigen weniger Neigung zur Bildung von Isatoidverbindungen und eignen sich daher besser zur Untersuchung.

Methylbromisatin.

Verarbeitet man Bromisatin genau nach der beim Methylisatin gegebenen Vorschrift, so erhält man das Methylbromisatin aus der Benzollösung in blutroten Nadeln vom Schmelzpunkt 147°. Bromisatin schmilzt bei 255°. Die Formel $C_8H_3Br(CH_3)NO_2$ verlangt:

	Gefunden	Berechnet
C	45,00	45,12 Proz.
H	2,50	2,77 „
Br	33,33	33,17 „

Der Körper löst sich schwerer in den oben genannten Lösungsmitteln als der nicht gebromte Äther.

Das Metylbromisatin geht von selbst in Methylbromisatoid über, welches bei 230 bis 231° schmilzt und sich ebenso verhält, wie das genauer studierte Äthylbromisatoid.

Aethylbromisatin.

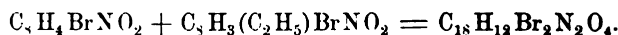
Der in derselben Weise dargestellte Äthyläther unterscheidet sich von der Methylverbindung durch weit größere Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln. Aus der heißen Benzollösung erhält man ihn in blutroten, langen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 109°. Die Formel $C_8H_3Br(C_2H_5)NO_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	47,24	47,30 Proz.
H	3,14	3,23 „
Br	31,50	31,61 „

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Äthers mit wenig Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit rotviolett, auf Zusatz von mehr Alkali wird sie gelb unter Bildung von bromisatinsaurem Kali. Ähnlich verhält sich wässeriges Kali. Hieraus geht hervor, daß der Äther zuerst unter Bildung von Bromisatinkalium verseift und dann erst in bromisatinsaures Kali verwandelt wird.

Äthylbromisatoid.

Obgleich die gebromten Äther viel geringere Neigung zur Bildung von Isatoiden zeigen als die nichtgebromten, fallen sie doch auch bald dieser Umwandlung anheim, die mit der Zeit eine vollständige ist. Ein zu den obigen Analysen benutztes, in einem Röhrchen befindliches Präparat war nach vier Wochen vollständig gelb geworden, während der Schmelzpunkt von 108° auf 245° gestiegen war. Am besten erhält man das Isatoid durch Auflösen von frisch bereitetem Äther in Essigsäureanhydrid und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Nach zwei Tagen hat sich eine beträchtliche Menge von orangegelben Nadeln ausgeschieden, welche aus reinem Isatoid bestehen und nur mit Alkohol oder Äther abgewaschen zu werden brauchen. Die Analyse führte wie bei dem nicht gebromten Isatoid zu einer Formel, welche durch Addition von je einem Molekül Bromisatin und Bromisatinäthyläther gebildet wird:



$$C_8H_4BrNO_2 + C_8H_3(C_2H_5)BrNO_2 = C_{18}H_{12}Br_2N_2O_4.$$

	Gefunden	Berechnet für		
		Bromisatin	$C_{18}H_{12}Br_2N_2O_4$	Äthylbromisatin
C	45,11	42,48	45,0	47,24 Proz.
H	2,65	1,77	2,5	3,14 „
Br	33,81	35,39	33,33	31,50 „

Das Äthylbromisatoid ist in allen Lösungsmitteln schwer, am leichtesten noch in heißem Alkohol und Aceton löslich, aus denen es in feinen Nadeln auskristallisiert. Es schmilzt bei 244 bis 245° unter Zersetzung und Gasentwickelung. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge färbt sich die Flüssigkeit erst rot, dann gelb unter Bildung von bromisatinsaurem Kali. Die Substanz wird dagegen durch konzentrierte Schwefelsäure nicht in Bromisatin übergeführt, da auf Zusatz von Benzol keine Blaufärbung eintritt. Hierdurch kann man sich auch leicht überzeugen, daß das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Äther des Bromisatins erhaltene Isatoid kein Acetylbromisatin enthält, da letzteres mit Leichtigkeit Indophenin bildet.

Acetylbromisatin.

5 Tle. Bromisatin wurden mit 8 Tln. Essigsäureanhydrid drei Stunden gekocht, und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle aus Benzol umkristallisiert. Das Acetylbromisatin wird so in centimeterlangen, strohgelben Prismen erhalten, die bei 170 bis 172° schmelzen. Von verdünnter Kalilauge wird dasselbe schon in der Kälte mit hellgelber Farbe gelöst, Säuren fällen aus dieser Lösung einen farblosen, kristallinischen, aus büschelförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich ganz wie die Acetylisatinsäure Suidas verhält, und offenbar also Acetylbromisatinsäure ist. Dieser Körper schmilzt bei 178 bis 180° unter Gasentwickelung. In bezug auf die Festigkeit, mit der die Acetylgruppe in diesen Körpern gebunden ist, muß hervorgehoben werden, daß, während kalte Kalilauge die Acetylgruppe aus Acetylbromisatin nicht entfernt, dies durch konzentrierte Schwefelsäure sofort bewirkt wird, wie man sich leicht durch die Indopheninreaktion überzeugen kann. In der Acetylbromisatinsäure sitzt dagegen die Acetylgruppe fester, da konzentrierte Schwefelsäure damit nicht die Indopheninreaktion gibt.

Acetylbromisatin verlangt für die Zusammensetzung $C_{10}H_6BrNO_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	45,68	45,17 Proz.
H	2,2	2,5 „
Br	29,9	29,5 „

Isobutylbromisatoid.

Zur genaueren Feststellung der Formel der Isatoide wurde auch noch das Isobutylbromisatoid dargestellt. Da der Äther schlecht kristallisiert, wurde das mit Benzol erhaltene Extrakt direkt mit Essig-

säureanhydrid in der Kälte behandelt. Man erhielt so Kristalle, welche der Äthylverbindung vollständig gleichen, bei 210° schmelzen und folgende Zahlen geben:

	Gefunden	Berechnet für		
		Bromisatin	Isobutylbromisatin + Bromisatin	Isobutylbromisatin
C	46,78	42,48	47,24	51,06 Proz.
H	3,13	1,77	3,15	4,25 „
Br	31,52	35,39	31,49	28,36 „

Aus den Analysen der gebromten Isatoidäther ergibt sich als wahrscheinlichste Formel eine Addition von einem Molekül Isatin und einem Molekül Isatinäther, wofür auch die für ein derartiges Kondensationsprodukt verhältnismäßig leichte Löslichkeit spricht. Das nicht gebromte Methylisatoid macht dagegen durch schwere Löslichkeit und geringeres Kristallisationsvermögen den Eindruck einer komplizierteren Verbindung. Was die Konstitution der Isatoidverbindungen betrifft, so schließen sie sich an das Isatyd an, beständig gegen Säuren, sogar gegen konzentrierte Schwefelsäure, unbeständig gegen Alkalien. Äthylbromisatoid liefert, in alkoholischer Lösung mit wenig Kali und dann mit Wasser und kohlensaurem Natron versetzt, einen roten Niederschlag, der ein vergängliches, dem Isatinkalium entsprechendes Salz zu sein scheint. Bei längerer Behandlung mit Alkalien wird nur bromisatinsaures Salz erhalten. Was die Art und Weise der Entstehung der Isatoide betrifft, so wäre die einfachste Annahme, daß Feuchtigkeit eine teilweise Verseifung und dadurch eine Kondensation verursachte, indessen müssen darüber noch genauere Versuche angestellt werden. Dasselbe gilt von der Wirkung des Essigsäureanhydrids auf die Äther, welche ohne einen Gehalt des Anhydrides an Essigsäure schwer zu erklären sein dürfte.

§ 3. Die Äther des Dibromisatins.

Die Äther des Dibromisatins unterscheiden sich von denen des Isatins und des Monobromisatins wesentlich dadurch, daß ihnen die Fähigkeit abgeht, Isatoide zu bilden, indem sie sich weder bei der Aufbewahrung noch bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid verändern.

Darstellung des Dibromisatins.

Hofmann, welcher sich zuletzt mit dem Dibromisatin beschäftigt hat[1]), stellt diesen Körper durch Übergießen von Bromisatin mit Brom und längere Digestion im Sonnenlichte dar. Einfacher ist folgendes Verfahren. Man versetzt eine bei Wasserbadtemperatur gesättigte Lösung von Bromisatin in Eisessig mit etwa der doppelten Menge Brom, als nötig ist, um Dibromisatin zu bilden, und erwärmt dann noch etwa 15 bis 20 Stunden. Beim Erkalten scheidet sich das Dibromisatin in

[1]) Lieb. Ann. 53, 47.

orangefarbenen Nadeln ab, die zur Reinigung am besten in das schwer lösliche Kalisalz der Dibromisatinsäure verwandelt werden. Das Dibromisatin, aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 250°.

Die Analyse ergab:

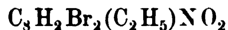
	Berechnet für $C_8H_3Br_2NO_2$	Gefunden
C	36,0	36,04 Proz.
H	2,1	2,4 „
Br	52,87	52,45 „

Auffallend ist, daß, während die Einführung des ersten Bromatoms in das Isatin den Schmelzpunkt erhöht und die Löslichkeit verringert, die des zweiten den umgekehrten Effekt hat, indem das Dibromisatin 5° niedriger schmilzt und sehr viel leichter löslich ist als das Monobromisatin. Offenbar rührt dies von dem Umstande her, daß das erste Brom in die Parastellung, bezogen auf den Stickstoff, tritt, während das zweite die Orthostellung einnimmt. Die Wirkung des Broms in der Orthostellung äußert sich ferner auch darin, daß die Dibromisatinsäure sehr viel beständiger ist als die Monobromisatinsäure. Das Dibromisatinkalium ist blauviolett, in Wasser sehr schwer löslich und sehr beständig. Das dibromisatinsaure Kali kristallisiert in sehr schwer in Wasser löslichen, strohgelben Nadeln. Das Silbersalz des Dibromisatins, nach der beschriebenen Methode dargestellt, ist ein braunviolettes Pulver.

	Berechnet für $C_8H_2Br_2AgNO_2$	Gefunden
Ag	26,45	25,9 Proz.

Äthyldibromisatin.

Die Darstellung dieses Äthers ist wegen seiner vollständigen Beständigkeit viel leichter als die der früher beschriebenen. Man verfährt sonst nach derselben Methode, nur ist es wegen der leichten Löslichkeit in Benzol zweckmäßig, das Benzolextrakt aus Alkohol umzukristallisieren. So erhält man den Äther in blutroten, kugeligen Kristallaggregaten, welche durch Verlust von Kristallalkohol schnell matt werden. Der Körper schmilzt bei 87 bis 89°, also etwa 20 Grade niedriger als der Monobromäther. Ebenso ist seine Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln viel größer. Die Formel



$$C_8H_2Br_2(C_2H_5)NO_2$$

verlangt:

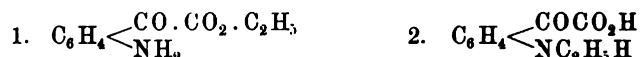
	Berechnet	Gefunden
C	36,0	35,68 Proz.
H	2,1	2,45 „
Br	48,0	47,82 „

Behandelt man den Äther mit 5proz. Kalilauge in der Kälte, so verwandelt er sich in ein blauviolettes Pulver, welches aus Dibrom-

isatinkalium besteht und nach und nach, ohne in Lösung zu gehen, in die gelben Kristalle des dibromisatinsauren Kalis übergeht. Säuren scheiden aus demselben Dibromisatinsäure ab, welche sich von selbst in einigen Tagen in das bei 250° schmelzende Dibromisatin verwandelt.

Dibromisatinsäureäthyläther.

Die Äther der Isatinsäure verdienen eine besondere Beachtung bei dem Studium der Isatinäther. Die Isatinsäure kann der Theorie nach zwei verschiedene Äthylderivate geben:



$$1.\quad C_6H_4<^{CO.CO_2.C_2H_5}_{NH_2} \qquad 2.\quad C_6H_4<^{COCO_2H}_{NC_2H_5H}$$

den Äther der Isatinsäure und die Äthylisatinsäure. Der erstere läßt sich sowohl von dem ungebromten als auch von den gebromten Isatinen mit Leichtigkeit darstellen durch Behandlung des isatinsauren Silbers mit Jodäthyl. Dagegen gelang es bisher nicht, nach der Grießschen Methode die Äthylisatinsäure darzustellen.

Die Äther der Isatinsäure bilden gelbe Kristalle. Der Äthyläther der Dibromisatinsäure kristallisiert aus Benzol in gelben Tafeln, die bei 105° schmelzen, und ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Formel $C_8H_4Br_2(C_2H_5)NO_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	34,18	34,11 Proz.
H	2,56	2,75 „

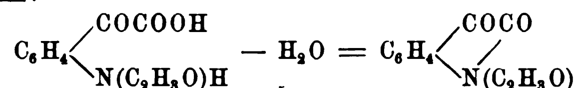
Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht er in Dibromisatin und nicht in den Äther desselben über. Alkalien, sowie Säuren verseifen ihn leicht beim Erwärmen.

§ 4. Theoretisches.

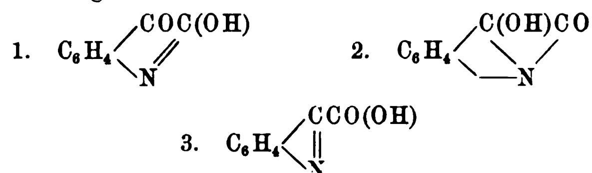
Acetylisatin wird von Kalilauge unter Bildung von acetylisatinsaurem Kali gelöst. Äthylisatin liefert erst Isatinkalium und dann isatinsaures Kali. Es geht hieraus hervor, daß das Äthyl eine andere Stellung einnehmen muß als das Acetyl, und zwar, daß es an ein Sauerstoffatom gebunden sein muß, da das Acetyl am Stickstoff sitzt. Dem Acetyl- und dem Äthylisatin liegen daher zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_5NO_2$ zugrunde, und es fragt sich, welche von den beiden mit dem gewöhnlichen Isatin identisch ist. Die Entscheidung ist sehr leicht zu treffen. Das Äthylisatin gibt nämlich durch eine einfache Verseifung Isatinkalium und besitzt dieselbe Farbe wie das Isatin, das Acetylisatin geht dagegen sofort in acetylisatinsaures Kali über und ist hellgelb gefärbt; also entspricht das Äthylisatin dem freien Isatin.

Über die Konstitution des Acetylisatins kann kein Zweifel

herrschen, da ein Körper, der durch Wasserverlust aus einer Acetamidophenylglyoxylsäure entsteht und keine Säure ist, nur eine Formel haben kann:

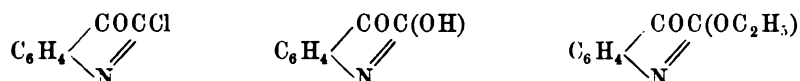


Für das Äthylisatin und somit auch für das Isatin sind indessen drei Formeln möglich:



Formel 3 enthält eine Carboxylgruppe mit einem sauerstoffreien Rest verbunden und trägt daher nicht dem ketonartigen Verhalten des Isatins Rechnung. Formel 2 stimmt nicht mit der Indigobildung aus Isatinchlorid überein, es bleibt daher Formel 1 als Ausdruck der Konstitution des Isatins übrig.

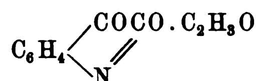
Diese Formel läßt das Isatin nicht als ein inneres Amid der Phenylglyoxylsäure erscheinen, sondern als eine Phenylglyoxylsäure, in der das Sauerstoffatom des Carboxyls durch die ihrer Natur nach eher negative als positive Gruppe $=N-C_6H_4\ldots$ ersetzt ist, was mit dem Verhalten dieser Substanz völlig übereinstimmt. Ebenso erklärt sich dadurch der früher so schwer verständliche Umstand, daß das Isatinchlorid rot gefärbt und äußerst reaktionsfähig ist. Vergleicht man dasselbe nämlich mit dem Isatin und dem Äther desselben:

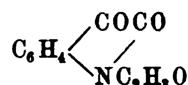


so zeigt sich, daß bei Anwendung der neuen Isatinformel die den eigentümlichen Charakter des Isatins bedingende Gruppierung in allen drei Verbindungen die gleiche ist.

Die nahe Beziehung des Isatinäthers zu dem Isatinchlorid äußert sich ferner in dem Verhalten desselben gegen Reduktionsmittel, da er unter denselben Bedingungen in Indigo übergeführt werden kann. Löst man einen Äther des Isatins oder des ein- oder zweifach gebromten in Alkohol auf, so bildet sich auf Zusatz von etwas alkoholischem Schwefelammon bei Luftzutritt sofort Indigo resp. ein Bromindigo. Da Isatin sich nicht so verhält, so beruht die Indigobildung offenbar auf einer Festlegung der Hydroxylgruppe entweder durch Ersatz mittels Chlor oder durch Ätherifizierung. Zum genaueren Verständnis dieser Reaktion sind indessen noch weitere Versuche nötig.

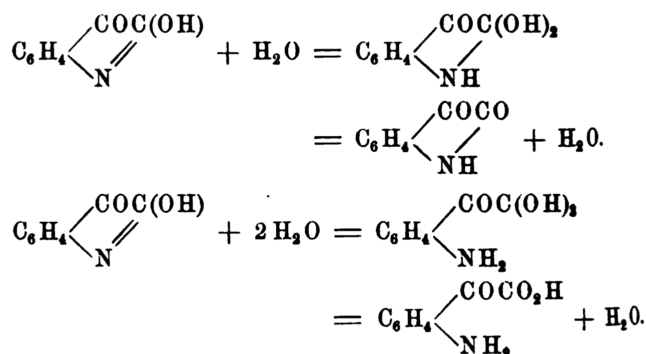
Aus den vorstehenden Betrachtungen ergibt sich, daß die wahre Acetylverbindung des Isatins, welche noch nicht dargestellt ist, für den Fall der Existenzfähigkeit isomer mit dem Acetylisatin Suidas sein würde:


Wahres Acetylisatin

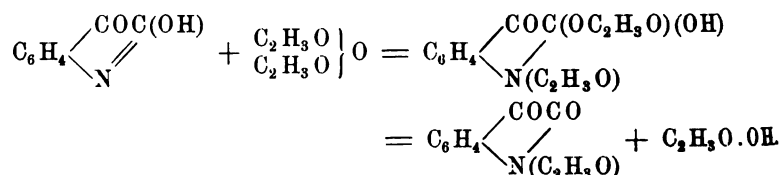

Suidas Acetylisatin

Die Bildung des letzteren aus dem Isatin erklärt sich übrigens in einfachster Weise.

Der Übergang des Isatins in Isatinsäure kann nämlich in zwei Phasen zerlegt werden, wenn man erst ein und dann zwei Moleküle Wasser sich hinzuaddiert denkt unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. Wasser:



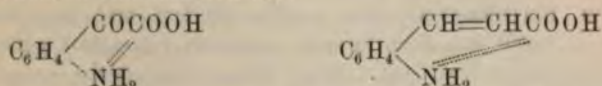
Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid addiert sich dasselbe wie Wasser, aber nur mit einem Molekül:



Das Acetylisatin Suidas ist also ein Produkt, welches zwischen Isatin und Isatinsäure in der Mitte liegt, es besitzt nicht mehr die rote Farbe des Isatins und zeigt auch nicht die große Reaktionsfähigkeit desselben, wenn nicht durch Verseifung die Muttersubstanz regeneriert wird. Ob die dem Acetylisatin zugrunde liegende Substanz, das Isatin Kekulés, im freien Zustande existenzfähig ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Sehr beachtenswert ist endlich der Umstand, daß die Konstitution des Isatins hiernach eine Übereinstimmung mit der des Carbostyrils zeigt, von dem Herr Friedländer im Verein mit den Herren Oster-

maier und Weinberg durch eine mit dieser Arbeit im hiesigen Laboratorium gleichzeitig ausgeführte Untersuchung nachgewiesen hat, daß es nicht ein inneres Amid der Orthoamidozimtsäure, sondern ein Oxychinolin ist. Beide Substanzen leiten sich daher in gleicher Weise von den betreffenden Amidosäuren her:



Der Unterschied zwischen dieser Art der Wasserabspaltung und der bei der gewöhnlichen Amidbildung stattfindenden macht es wünschenswert, eine Bezeichnung dafür einzuführen. Wir schlagen vor, das Acetylisatin als ein acetyliertes „Lactam" der Isatinsäure, und das Isatin als ein „Lactim" dieser Säure zu bezeichnen. Es soll damit ausgedrückt werden, daß diese Körper einerseits zur Klasse der lactonartigen Verbindungen gehören, und andererseits, daß die Wasserabspaltung zwischen der Amid- und der Carboxylgruppe bei den Lactamen in dem Sinne der gewöhnlichen Amid-, bei den Lactimen hingegen im Sinne der Imidbildung vor sich geht.

Ob Dioxindol und Oxindol zur Klasse der Lactame oder Lactime gehören, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

---

151. Mit Friedrich Bloem: Über Orthoamidophenylpropiolsäure und ihre Derivate.

(München; Ber. 15, 2147 [1882].)

Orthoamidophenylpropiolsäure.

Die Darstellung der Orthoamidophenylpropiolsäure bietet eigentümliche Schwierigkeiten dar, weil diese Säure außerordentlich leicht veränderlich ist. Sucht man sie aus der Nitrophenylpropiolsäure mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln, so z. B. mittels Zinn und Salzsäure, darzustellen, so erhält man eine ganze Reihe verschiedenartiger Produkte. Selbst das mit so vielem Erfolge von Tiemann und Oppermann[1]) zur Herstellung von Amidosäuren der Zimtgruppe angewandte Verfahren läßt hier im Stich, indem Natronlauge und Eisenvitriol gar keine, Barytwasser und Eisenvitriol nur etwas unveränderte Amidosäure liefern. Dagegen geht die Reaktion bei Anwendung von Ammoniak und Eisenvitriol glatt im gewünschten Sinne vor sich.

1 Tl. Orthonitrophenylpropiolsäure wird in einem Überschuß von Ammoniak gelöst und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Tln. Eisenvitriol hinzugefügt; während dieser Operation wird durch

---

[1]) Ber. 13, 2056.

Zusatz von Ammoniak die Lösung stets ammoniakalisch erhalten. Die Reduktion vollzieht sich ziemlich rasch, ihr Ende erkennt man daran, daß der rotbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt. Man läßt nun absitzen, gießt die Flüssigkeit ab und preßt aus dem Niederschlage im Tuche die noch in ihm haftende Lösung aus. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen werden filtriert und aus ihnen die Amidosäure durch Salzsäure in ganz geringem Überschuß gefällt. Die Amidopropiolsäure wird mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_2$
C	66,77	67,05 Proz.
H	4,69	4,35 „

Die Orthoamidophenylpropiolsäure kristallisiert in mikroskopischen, schwach gelb gefärbten Nadeln; sie ist in Wasser, Chloroform, Ligroin, Benzol fast unlöslich, schwer löslich in Äther, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol. Leicht wird sie von heißem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten fällt sie indes nicht aus, ebenso nicht durch Zusatz von Wasser. Erst beim Verdunsten des Alkohols scheidet sie sich verharzt und stark rot gefärbt ab. — Sie löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure, Eisessig; Wasser fällt sie aus diesen Lösungen nicht. Erhitzt man die Säure rasch, so zersetzt sie sich zwischen 128^0 und 130^0 unter stürmischer Kohlensäureentwickelung, steigert man die Temperatur langsam, so findet schon bei 123^0 Zersetzung statt. Es hinterbleibt ein rot gefärbtes Harz, aus dem Säuren Orthoamidophenylacetylen in geringer Menge ausziehen. — Schon durch Kochen mit Wasser wird die Amidopropiolsäure rasch zerstört, es entwickelt sich Kohlensäure und mit den Wasserdämpfen geht ein stechend riechendes Öl über, das in der Hauptsache Orthoamidoacetophenon ist (s. unten). Folgende Farbenreaktion ist charakteristisch für die Orthoamidopropiolsäure; kocht man sie kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann Salzsäure zu, so erhält die Flüssigkeit eine prachtvolle, an das Fuchsin erinnernde, rote Farbe, die bei einem Überschuß von Salzsäure verschwindet, durch Zusatz von Alkalien aber wieder hervorgerufen wird.

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz der Amidosäure sind in kaltem Wasser äußerst leicht löslich, etwas schwerer löst sich das Barytsalz. Das Silbersalz, aus dem Ammoniaksalz vermittelst Silbernitrat erhalten, ist in Wasser unlöslich; es ist frisch gefällt von gelblich weißer Farbe, die nach Einwirkung von Licht und Luft dunkelgelb wird; beim Erhitzen verpufft es schwach. — Zur Darstellung des Äthyläthers der Amidosäure verteilt man sie in dem zehnfachen Gewicht Alkohol und leitet unter guter Abkühlung langsam Salzsäure bis zur Sättigung ein. Die Lösung verdünnt man mit Wasser und fällt den Äther durch kohlensaures Natron; er scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber schon nach wenigen Sekunden fest. Aus kaltem

Alkohol umkristallisiert, bildet er schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 55° zu einer trüben Masse zusammenschmelzen.

γ-Chlorcarbostyril.

Kocht man die Lösung von Orthoamidophenylpropiolsäure in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich in flockig zusammengeballten, farblosen Nadeln ein Körper von der Zusammensetzung eines Chlorcarbostyrils ab. Aus siedendem Alkohol umkristallisiert, liefert er bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_6NOCl
C	59,9	60,18 Proz.
H	3,55	3,39 „
Cl	19,47	19,76 „

Aus einer weiter unten stehenden Untersuchung geht hervor, daß das Chlor zum Stickstoff in Parastellung steht, und daß der Körper somit als γ-Chlorcarbostyril zu bezeichnen ist. Seine Bildung aus der Amidopropiolsäure geht vor sich nach der Gleichung: $C_9H_7NO_2 + HCl = C_9H_6NOCl + H_2O$; es findet also gleichzeitig eine Wasserabspaltung und eine Addition von Salzsäure statt. — Aus heißem Alkohol kristallisiert das Chlorcarbostyril in seideglänzenden Nadeln, welche bei 246° schmelzen und höher erhitzt, unzersetzt sublimieren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heißem schwer löslich. In verdünntem Ammoniak löst es sich nicht, dahingegen in Natronlauge, wird aber schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Chlorcarbostyril bildet sich leicht aus der Salzsäureverbindung der Amidopropiolsäure; diese erhält man, wenn man die Amidosäure in konzentrierter Salzsäure löst und die Lösung an der Luft einige Zeit stehen läßt; es scheidet sich dann das salzsaure Salz in glänzenden, kleinen, kurzen, dicken Prismen ab. Es ist äußerst unbeständig, an der Luft zerfällt es langsam, in Berührung mit Wasser sofort in seine Komponenten. In Alkohol löst es sich auf, beim Verdunsten desselben scheidet sich Chlorcarbostyril ab; diese Umwandlung des salzsauren Salzes der Amidosäure in Chlorcarbostyril geht momentan vor sich bei einer Temperatur von 105°.

In Analogie mit der Darstellung des Chlorcarbostyrils erhält man aus der Amidopropiolsäure durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure γ-Bromcarbostyril.

	Gefunden	Berechnet
Br	35,35	35,64 Proz.

Aus heißem Alkohol kristallisiert es in farblosen, bei 266° schmelzenden Nadeln; es sublimiert unzersetzt. Endlich wurde aus der Amidosäure vermittelst verdünnter Jodwasserstoffsäure γ-Jodcarbostyril dargestellt; es schmilzt bei 276° und sublimiert ebenfalls unzersetzt.

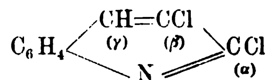
α-γ-Dichlorchinolin.

Die Untersuchungen von P. Friedländer und Ostermaier[1]) haben in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß Carbostyril nichts anderes ist als α-Oxychinolin; sie zeigen, wie man auf einfachem Wege das Carbostyril und seine Derivate in Derivate des Chinolins überführen kann, und geben uns so ein Mittel an die Hand, die Zusammensetzung der Carbostyrilkörper aufzuklären, indem man sie in Chinolinkörper von bekannter Konstitution verwandelt. — War das aus Amidosäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhaltene Produkt wirklich ein Chlorcarbostyril, so mußte es, mit Phosphorpentachlorid behandelt, ein Dichlorchinolin liefern, gerade so wie Carbostyril nach den angeführten Untersuchungen durch dieses Reagens in Monochlorchinolin übergeht. In der Tat erhält man auf diesem Wege aus dem oben beschriebenen γ-Chlorcarbostyril ein Dichlorchinolin.

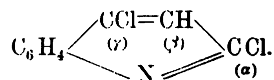
γ-Chlorcarbostyril wird mit dem siebenfachen Gewicht Phosphorpentachlorid innig verrieben, das Gemenge mit Phosphoroxychlorid angefeuchtet und einige Stunden auf 135 bis 140° erhitzt. Das Produkt trägt man in Eiswasser ein, neutralisiert die Flüssigkeit und treibt nun mit Wasserdämpfen einen schon im Kühler erstarrenden Körper ab. Zur Reinigung wurde er mehrfach aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert. Er hat die Zusammensetzung eines Dichlorchinolins.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NCl_2$
C	54,22	54,54 Proz.
H	2,70	2,53 „
Cl	36,02	35,86 „

Das Dichlorchinolin riecht schwach, heiße Wasserdämpfe, die mit ihm gesättigt sind, besitzen dagegen einen starken, stechenden Geruch, der in geringem Grade an den des Chinolins erinnert. Das Dichlorchinolin ist in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich, leicht löst es sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. Es schmilzt in reinem Zustande bei 67°; es ist daher verschieden von dem von Baeyer[2]) aus dem Hydrocarbostyril dargestellten Dichlorchinolin, welches bei 104° schmilzt. Da letzteres wahrscheinlich ein α-β-Dichlorchinolin von der Formel

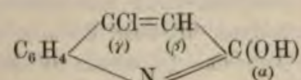


ist[3]), so hat das bei 67° schmelzende Dichlorchinolin die Formel



[1]) Ber. 15, 332. — [2]) Ber. 12, 1320. — [3]) Baeyer und Jackson, Ber. 13, 115.

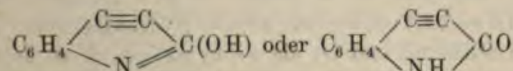
Es wäre demnach als α-γ-Dichlorchinolin zu benennen. Dem aus der Amidopropiolsäure erhaltenen Chlorcarbostyril muß folgerichtig die Formel



zukommen, es ist ein γ-Chlorcarbostyril. — Die Anlagerung der Salzsäure an die Amidopropiolsäure hat also in der Weise statt, daß das Chloratom an den Kohlenstoff der Seitenkette tritt, welcher mit dem Benzolkern direkt verbunden ist.

γ-Oxycarbostyril.

Bei unseren Versuchen, aus der Orthoamidophenylpropiolsäure ihr inneres Anhydrid darzustellen, ein „Dehydrocarbostyril", welchem die Formel



zukommen müßte, wurde die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Amidosäure näher studiert. Zu einem Dehydrocarbostyril sind wir hierbei nicht gelangt, wir erhielten ein Anhydrid, welches um ein Wassermolekül reicher war, ein Oxycarbostyril. Zu seiner Darstellung löst man feingepulverte, trockene Amidosäure in dem zehnfachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, erwärmt die Lösung auf 145°, erhält sie fünf Minuten lang bei dieser Temperatur, kühlt sie ab und fügt dann das doppelte Volumen Wasser auf einmal hinzu. Aus dem erkalteten Gemenge scheidet sich in farblosen Nadeln Oxycarbostyril aus. Nachdem die Abscheidung sich nicht weiter vermehrt, verdünnt man mit Wasser, filtriert ab und wäscht zuerst mit kaltem und dann mit siedendem Wasser aus. Zur weiteren Reinigung wird das Oxycarbostyril mehrfach in kohlensaurem Natron gelöst und durch Essigsäure ausgefällt. Es ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

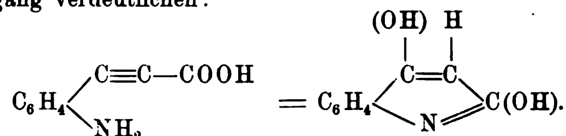
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_2$
C	66,69	67,08 Proz.
H	4,46	4,35 „

Das Oxycarbostyril kristallisiert in farblosen Nadeln, welche noch nicht bei 320° schmelzen und, höher erhitzt, fast unzersetzt sublimieren. Sie sind in den gebräuchlichen, indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, selbst in siedendem Alkohol lösen sie sich kaum, leicht jedoch in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Oxycarbostyril gelöst, durch Zusatz von Wasser aber wieder ausgefällt. Es löst sich ferner in kohlensaurem Natron, jedoch nicht in essigsaurem Natron. Von der isomeren Amidopropiolsäure unterscheidet es sich hauptsächlich durch sein Verhalten bei

höherer Temperatur; sein Silbersalz ist weiß und verpufft nicht. Zur Darstellung desselben kocht man Oxycarbostyril mit der 250fachen Menge Wasser und einem Überschuß von kohlensaurem Baryt und versetzt die erkaltete und dann filtrierte Lösung mit Silbernitrat. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Silbersalz in Nadeln ab. Es hat die Formel $C_9H_6NO_2Ag$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	40,14	40,3 Proz.

Es war wichtig, festzustellen, ob die zweite Hydroxylgruppe des Oxycarbostyrils an derselben Stelle im Pyridinkern steht wie das Chlor in dem aus der Amidopropiolsäure erhaltenen Chlorcarbostyril. Zu dem Zwecke wurde das Oxycarbostyril in gleicher Weise wie das Chlorcarbostyril mit Phosphorpentachlorid behandelt. Wir erhielten ein Dichlorchinolin, welches mit dem aus γ-Chlorcarbostyril dargestellten identisch ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 67°. Die Analyse ergab Cl = 36,04, berechnet Cl = 35,86; es ist α-γ-Dichlorchinolin. Das Oxycarbostyril enthält daher die zweite Hydroxylgruppe in der Parastellung zum Stickstoff und ist als γ-Oxycarbostyril zu bezeichnen. Die Wasseranlagerung an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome vollzieht sich demnach so, daß die Hydroxylgruppe an das mit dem Benzolkern direkt verbundene Kohlenstoffatom tritt. Folgende Gleichung mag den Vorgang verdeutlichen:



Ganz verschieden von diesem γ-Oxycarbostyril ist das von Friedländer und Ostermaier[1]) bei der Reduktion von Orthonitrozimtsäureäther erhaltene Oxycarbostyril, denn dieses schmilzt schon bei 190,5° und liefert mit Phosphorpentachlorid ein wenig Monochlorchinolin[2]).

Erhitzt man Amidopropiolsäure mit konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit auf 200 bis 220°, so scheidet Wasser aus der erkalteten Lösung eine Oxycarbostyrilsulfosäure ab von der Formel $C_9H_7NO_5S$.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_5S$
C	44,52	44,81 Proz.
H	3,24	2,91 „
S	13,60	13,28 „

Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem sehr leicht löslich; sie zersetzt sich noch nicht bei 280°. Ihr Barytsalz und Silbersalz sind in Wasser leicht löslich.

Zwischen den drei verwandten Säuren, der Orthoamidohydrozimtsäure, der Orthoamidozimtsäure und der Orthoamidophenylpropiolsäure

---

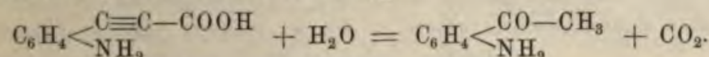
1) Ber. 14, 1918. — 2) Friedländer und Ostermaier, Ber. 15, 333.

findet nach den bisherigen Untersuchungen folgende bemerkenswerte Beziehung statt. Die erste verwandelt sich spontan in ihr inneres Anhydrid, die zweite kann nur unter gewissen Bedingungen in ein solches übergeführt werden, während dies bei der dritten bis jetzt noch nicht gelungen ist. Schließen sich die beiden Seitenketten der Orthoamidophenylpropiolsäure zu einem Ringe, so geschieht das nur unter gleichzeitiger Addition von HCl, HBr, HJ und H(OH) an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome.

Orthoamidoacetophenon.

Nach schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen wird bei der Behandlung von Orthonitropropiolsäure mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure und nachherige Destillation mit Wasser etwas Amidoacetophenon gewonnen. Dagegen liefert die reine Amidopropiolsäure, mit Wasser destilliert, beträchtlichere Quantitäten Amidoacetophenon, was insofern auffallend ist, als bei der Destillation der Nitropropiolsäure mit Wasser nur Nitrophenylacetylen und kein Nitroacetophenon gebildet wird. — Ein Teil Amidopropiolsäure wird in hundert Teilen Wasser suspendiert und ein rascher Strom gespannter Wasserdämpfe durchgeleitet. Es geht ein stechend riechendes Öl über, welches man dem Destillat durch Äther entzieht. Das so dargestellte Amidoacetophenon enthält stets eine geringe Menge von Amidophenylacetylen; um es von diesem zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit einer alkoholischen, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung gut durch. Hierbei geht das Amidophenylacetylen seine Kupferverbindung ein; der Alkohol wird sodann verjagt und das Amidoacetophenon mit Äther extrahiert.

Die Amidopropiolsäure zersetzt sich indes keineswegs beim Kochen mit Wasser glatt nach der Gleichung:



$$C_6H_4<{C\equiv C-COOH \atop NH_2} + H_2O = C_6H_4<{CO-CH_3 \atop NH_2} + CO_2.$$

Der größere Teil derselben verharzt hierbei. Auf der Suche nach einer besseren Darstellung des Orthoamidoacetophenons fanden wir ein recht geeignetes Verfahren, welches vom Orthonitrophenylacetylen ausgeht; es beruht auf der von C. Friedel und M. Balsohn[1]) aufgefundenen Überführung von Phenylacetylen in Acetophenon.

Ein Gewichtsteil Amidophenylacetylen trägt man unter gutem Umrühren langsam in ein kaltes Gemenge von vier Gewichtsteilen Wasser und dem dreifachen Volumen desselben reiner konzentrierter Schwefelsäure ein, läßt die Lösung ein bis anderthalb Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, setzt Soda im Überschuß zu und treibt die ausgeschiedene Base mit Wasserdämpfen ab; aus dem Destillat wird sie sodann mit

[1]) Bull. soc. chim. 35, 54—65; Ber. 14, 364.

Äther extrahiert. Man gewinnt auf diese Weise aus dem Amidophenylacetylen die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Amidoacetophenon.

Das Orthoamidoacetophenon ist ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl von basischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu dem rasch verharzenden Amidophenylacetylen ist es an der Luft beständig; es destilliert fast unzersetzt, der größte Teil geht zwischen 242 und 252° über. In der Verdünnung riecht es süßlich, konzentriert stechend, sein Geruch haftet ungemein lange an der Haut. Das schwefelsaure und salzsaure Salz kristallisieren aus Wasser in Prismen, beide sind in Alkohol sehr leicht löslich. Das salzsaure Salz hat die Formel C_8H_9NO, HCl.

	Gefunden	Berechnet
C	55,87	55,97 Proz.
H	5,96	5,83 „

Es zersetzt sich bei 168° unter Gasentwickelung; ein in seine wässerige Lösung eingetauchter Fichtenspan, den man zuvor mit Salzsäure befeuchtete, färbt sich beim Trocknen intensiv orangerot. Mit Platinchlorid bildet es ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, welches sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt; seine Formel ist $(C_8H_9NO, HCl)_2PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28,83	28,87 Proz.

Acetylorthoamidoacetophenon.

Zur Darstellung der Acetylverbindung des Amidoacetophenons läßt man es mehrere Stunden mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid stehen und gießt dann in Wasser. Die Verbindung scheidet sich zuerst ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu Nadeln; man setzt nun kohlensaures Natron in geringem Überschuß hinzu, läßt eine Zeitlang stehen und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausschütteln mit Äther noch eine geringe Menge der Acetylverbindung. Aus heißem Wasser umkristallisiert, lieferte sie bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67,51	67,79 Proz.
H	6,51	6,21 „

Das Acetylorthoamidoacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 76° schmelzen; es ist leicht löslich in Äther und Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser löst es sich schwer, viel leichter in heißem; beim Erkalten scheidet es sich zuerst ölig ab, wird aber bald darauf kristallinisch. Aus der vollständig erkalteten und filtrierten Flüssigkeit kristallisiert bei längerem Stehen die Acetylverbindung in zollangen, vierseitigen Prismen.

Mit der weiteren Untersuchung des Oxycarbostyrils, sowie des Amidoacetophenons sind wir noch beschäftigt.

153. Mit Viggo Drewsen: Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd.

(München; Ber. **15**, 2856 [1882].)

Versetzt man eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und darauf mit verdünnter Natronlauge, Barytwasser oder Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann grün und scheidet nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Indigblau ab. An Stelle des Acetons kann man sich mit demselben Erfolge der Brenztraubensäure bedienen; Aldehyd und Acetophenon liefern zwar auch Indigo, aber in geringerer Quantität.

Eine genauere Untersuchung der Vorgänge, welche bei dieser merkwürdigen Reaktion stattfinden, hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

§ 1. Orthonitrobenzaldehyd und Aceton.

Nach den Untersuchungen von Claisen[1]) über die Kondensation von Bittermandelöl und Aceton bei Gegenwart verdünnter wässeriger Alkalien lag die Vermutung nahe, daß der Bildung von Indigo die Entstehung eines einfachen Kondensationsproduktes, des Orthonitrocinnamylmethylketons (Orthonitrobenzylidenacetons), vorangehen müsse.

Wir suchten daher zunächst dieses Keton nach Claisens Vorgang unter Ausschluß von Alkalien durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton darzustellen, aber mit negativem Erfolge. Die bei dieser Reaktion erhaltene, in Nadeln kristallisierende Substanz lieferte, mit Alkalien behandelt, keine Spur von Indigo. Ebensowenig gelang es uns, Indigo darzustellen, als wir inzwischen durch die Güte der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst in den Stand gesetzt wurden, die gesuchte Substanz, das Orthonitrocinnamylketon, der Einwirkung verdünnter wässeriger Alkalien auszusetzen. Dagegen glückte die Gewinnung eines indigobildenden Kondensationsproduktes durch eine kleine Modifikation der oben angegebenen Versuchsbedingungen.

Orthonitro-β-phenylmilchsäuremethylketon.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton findet zunächst die Bildung eines Kondensationsproduktes statt, welches gegen einen Überschuß von Alkali sehr empfindlich ist und dadurch in konzentrierter Lösung in nicht näher untersuchte Substanzen, in verdünnter in Indigo verwandelt wird. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man dasselbe mittels Natronlauge, Barytwasser oder auch Ammoniak erhalten. Die erste Bedingung für das Gelingen dieser Operation besteht in der Anwendung eines voll-

[1]) Ber. **14**, 2470.

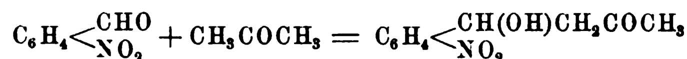
kommen reinen, aus der Natriumbisulfitverbindung dargestellten Acetons. 1 Tl. Orthonitrobenzaldehyd wird in 7 Tln. reinen und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Acetons gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter fortwährendem Umrühren eine einprozentige Natronlauge tropfenweise langsam zufließen, bis die Reaktion schwach alkalisch bleibt, wozu etwa 2,5 ccm für 1 g Aldehyd erforderlich sind. Ist dieser Punkt eingetreten, was man auch an der beginnenden Indigobildung erkennen kann, so destilliert man das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur ab und erhält so das Kondensationsprodukt als ein braunes. an der Luft kristallinisch werdendes Öl. Zur Reinigung wird dasselbe in Äther aufgelöst und mehrere Male daraus umkristallisiert. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die Verunreinigungen aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von wenig Ligroin ausfällt und den Äther verdunsten läßt. Der Körper wird so in farblosen, großen, undeutlich ausgebildeten Kristallen erhalten; aus Chloroform scheidet er sich beim langsamen Verdunsten desselben in sehr großen, anscheinend klinorhombischen Prismen ab. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton. Chloroform, unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. aus dem er beim Abkühlen in kurzen, dicken Prismen auskristallisiert. Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt er sich unter Bildung von etwas Indigblau. Der Körper schmilzt bei 68 bis 69° und ist unter teilweiser Zersetzung flüchtig. Zur Darstellung desselben mittels Barytwasser versetzt man in derselben Weise, wie oben angegeben, die Acetonlösung des Aldehydes tropfenweise mit diesem Reagens bis zur bleibenden, schwach alkalischen Reaktion und verfährt sonst wie beschrieben. Endlich liefert auch Ammoniak dieselbe Substanz. Die Ausbeute an Rohprodukt ist bei Anwendung von Natronlauge oder Barytwasser quantitativ.

Die Analyse der reinen Substanz führte zu der Formel $C_{10}H_{11}NO_4$.

I. 0,2041 g gaben 0,4270 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.
II. 0,1953 „ „ 0,4102 „ „ „ 0,0942 „ „
III. 0,2020 „ „ 12,40 ccm Stickstoff bei 19° und 716,9 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden I	II	III	
C	57,41	57,05	57,28	—	Proz.
H	5,26	5,47	5,35	—	„
N	6,69	—	—	6,63	„

Bei der Bildung der Substanz ist also nicht wie bei der Kondensation von nicht nitriertem Bittermandelöl und Aceton Wasser ausgetreten, sondern es hat eine einfache Addition beider Komponenten stattgefunden, wie es z. B. auch bei der Entstehung von Aldol aus Aldehyd der Fall ist. Der vorliegende Körper steht daher auch aller Wahrscheinlichkeit nach in derselben Beziehung zum Orthonitrocinnamylketon wie das Aldol zum Crotonaldehyd und bildet sich nach folgender Gleichung:



Da es aus theoretischen Gründen wahrscheinlich ist, daß bei der Kondensation zwischen einer Methyl- und einer Aldehydgruppe die Bildung einer aldolartigen Substanz stets der Wasserabspaltung vorangeht, so ist hiernach auch anzunehmen, daß der Unterschied in dem Verhalten des nicht nitrierten und des nitrierten Benzaldehydes gegen Aceton nur in der größeren Beständigkeit des nitrierten aldolartigen Körpers zu suchen ist, welche die beim nicht nitrierten Kondensationsprodukt sofort eintretende Wasserabspaltung verhindert. Daß dem wirklich so ist, zeigt das Verhalten unseres Kondensationsproduktes gegen Essigsäureanhydrid, indem dadurch die Wasserabspaltung genau in demselben Sinne wie bei der Kondensation von Bittermandelöl und Aceton mittels Natronlauge herbeigeführt wird.

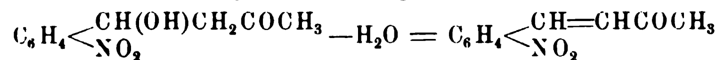
Orthonitrocinnamylmethylketon.

1 Tl. des Kondensationsproduktes wurde mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe mit Natronlauge nicht mehr die Indigoreaktion gab, was nach $1^3/_4$ Stunden der Fall war. Das nach dem Abdampfen des Essigsäureanhydrides zurückbleibende braune und bald kristallinisch erstarrende Öl wurde zur Reinigung in Äther aufgelöst und mit Tierkohle im Wasserbade behandelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Substanz in Form farbloser, feiner, zu großen Warzen vereinigter Nadeln. Beim wiederholten Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel wurde sie bald in Warzen, bald in langen, flachen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 58 bis 59°. Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_9NO_3$.

I. 0,1929 g Substanz gaben 0,4429 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.
II. 0,2068 „ „ „ 0,474 „ „ „ 0,0896 „ „

	Gefunden	Berechnet I	Berechnet II	
C	62,82	62,62	62,59	Proz.
H	4,71	5,13	4,81	„

Der Körper ist in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Seine Entstehung aus dem Kondensationsprodukt wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:



wonach derselbe als Orthonitrocinnamylmethylketon aufzufassen ist. Der direkte Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wurde uns sehr durch die Vergleichung mit dem oben erwähnten Höchster Präparat erleichtert, welches sich in jeder Beziehung als identisch mit dem unserigen erwies. Nach der darauf bezüglichen Patentschrift D. R. P. No. 20 255 wird 1 Tl. Monobenzylidenaceton (Cinnamylmethylketon) mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure zusammen-

gerieben und durch Zusatz eines Gemisches von der berechneten Menge Salpetersäure von 1,46 spez. Gew. mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure bei 0 bis 15° nitriert.

Das nach dem Ausfällen und Waschen mit Wasser erhaltene Gemisch der Para- und Orthonitroverbindungen wird durch Kristallisierenlassen aus wenig Alkohol größtenteils von der Paraverbindung befreit und die Orthoverbindung aus der Mutterlauge durch Wasser als kristallinisch erstarrendes Öl gefällt. Die vollständige Reinigung der Orthoverbindung scheint nur schwierig zu gelingen, da die Substanz auch nach vielfachem Umkristallisieren aus Äther einen nicht ganz scharfen Schmelzpunkt zeigte. Indessen läßt die vollständige Übereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften keinen Zweifel an der Identität beider Substanzen zu. Das durch Nitrieren gewonnene Präparat schmilzt nach der Reinigung etwa bei 59° und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Äther den oben beschriebenen warzenförmigen Habitus der Kristalle. Endlich liefern beide Substanzen, nach der oben angeführten Patentschrift behandelt, unter denselben Erscheinungen Indigo. Löst man nämlich das eine oder das andere Präparat in Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von alkoholischem Kali gelbrot und wird nach einigem Stehen nicht mehr durch Wasser gefällt. Fügt man jetzt eine Säure hinzu, so scheidet sich ein amorpher, braunroter Niederschlag aus, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit sowohl beim Kochen als auf Zusatz von Natronlauge Indigo abscheidet. Der Vorgang, der hierbei stattfindet, besteht offenbar nicht in einer einfachen Wasseraufnahme und Bildung des aldolartigen Zwischenproduktes, da ja sonst die Indigoausscheidung schon in der alkalischen, noch nicht angesäuerten Flüssigkeit stattfinden müßte, und bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Um das Vorhandensein einer Nitrogruppe in dem Kondensationsprodukt aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton nachzuweisen, wurde dasselbe durch Kochen mit Eisessig und chromsaurem Kali oxydiert. Nach dem Verjagen des Eisessigs wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine kristallinische Masse zurück, die sich in wenig heißem Wasser auflöste und beim Erkalten desselben schwach gelblich gefärbte, süß schmeckende und bei 145° schmelzende Nadeln lieferte. Diese Eigenschaften charakterisieren die Substanz hinlänglich als Orthonitrobenzoesäure, welche bei 147° schmilzt.

Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton.

Versetzt man eine mit Wasser verdünnte Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton mit Natronlauge, so wird, wie schon oben angegeben, Indigo gebildet. Die Ausbeute an Farbstoff ist aber beträchtlicher, wenn man zunächst das Kondensationsprodukt darstellt und dieses in wässeriger Lösung mit Natronlauge zersetzt.

Zur Darstellung des Indigos wurde das rohe Kondensationsprodukt in etwa 150 Tln. heißen Wassers gelöst und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Natronlauge versetzt. Die Indigoabscheidung ist nach ganz kurzer Zeit beendet. Man läßt nun den Farbstoff sich absetzen, filtriert die schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag zuerst mit kochendem Wasser und dann mit kochendem Alkohol aus. Der so erhaltene Indigo ist ganz frei von Indirubin und scheint überhaupt ganz rein zu sein.

Um den Vorgang, welcher bei der Indigobildung stattfindet, aufzuklären, wurde das reine Kondensationsprodukt in derselben Weise mit Barytwasser behandelt und die vom Indigo abfiltrierte Flüssigkeit zunächst vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit, dann eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wurden große Mengen von Essigsäure in Freiheit gesetzt, sonst konnte aber außer einer ganz geringen Quantität eines braunen Harzes keine andere Substanz mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wird also bei der Indigobildung die $COCH_3$-Gruppe des Kondensationsproduktes in Form von Essigsäure, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme, abgespalten, während der übrig bleibende Rest $C_8H_9NO_3$ unter Verlust von zwei Molekülen Wasser in ein halbes Molekül Indigo übergeht, entsprechend folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Kondensationsprodukt}}{2\,C_{10}H_{11}NO_4} + 2\,H_2O = \underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2\,C_2H_4O_2 + 4\,H_2O.$$

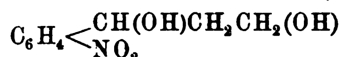
Was die Ausbeute betrifft, so wurden aus dem reinen Kondensationsprodukt durch Zersetzung mit Barytwasser 50 Proz. Farbstoff, d. h. 80 Proz. der Theorie, erhalten, während der Orthonitrobenzaldehyd durch Überführung in das Kondensationsprodukt und Zersetzung desselben im ungereinigten Zustande mittels Natronlauge bei einer Reihe von Bestimmungen 66 Proz., d. h. 76 Proz. der Theorie, lieferte. Es geht daraus hervor, daß, wenigstens bei den eingehaltenen Bedingungen, die Bildung des Kondensationsproduktes fast quantitativ erfolgt, während bei der Überführung desselben in Indigo ein etwas größerer Verlust stattfindet.

§ 2. Orthonitrobenzaldehyd und Aldehyd.

Die Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd bei Gegenwart von Alkalien ist noch nicht hinreichend genau untersucht worden, indessen genügen die vorliegenden Beobachtungen, um den Beweis zu liefern, daß ebenso wie bei Anwendung von Aceton zunächst ein aldolartiges Kondensationsprodukt gebildet wird, welches, in wässeriger Lösung mit einem Überschuß von Alkali zusammengebracht, Indigo gibt.

Versetzt man eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd mit wenig Barytwasser, so erhält man einen bei etwa 120° schmelzenden, kristallinischen Körper, der, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Natronlauge Indigo ausscheidet. Wird mehr Baryt-

wasser angewendet, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Kristallnadeln, die nach der Analyse die Zusammensetzung eines Alkohols der Orthonitrophenylmilchsäure besitzen. Wahrscheinlich wird daher das zuerst gebildete aldehydartige Kondensationsprodukt ebenso wie Bittermandelöl durch Alkalien in den entsprechenden Alkohol übergeführt. Die Nadeln schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 108 bis 109° unter stürmischer Gasentwickelung und gaben bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_9H_{11}NO_4$ übereinstimmen; gefunden C 54,9, H 5,9; berechnet C 54,82, H 5,58. Der Körper ist daher wahrscheinlich der Alkohol der Orthonitro-β-phenylmilchsäure



$$C_6H_4<^{CH(OH)CH_2CH_2(OH)}_{NO_2}$$

Bei Behandlung des zuerst beschriebenen Kondensationsproduktes mit Silberoxyd in wässeriger Lösung wird eine bei 127° schmelzende, aus der ätherischen Lösung in kleinen, klinorhombischen Prismen auskristallisierende Säure erhalten, die mit Alkali keinen Indigo gibt, dagegen, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, einen blauen Farbstoff liefert, der sich wie das auf demselben Wege aus der Orthonitrozimtsäure entstehende Produkt verhält. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier die Orthonitro-β-phenylmilchsäure vor.

Dieses nur flüchtig durchforschte Gebiet soll noch einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden.

§ 3. Orthonitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure.

Eine wässerige Lösung von Orthonitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure liefert auf Zusatz eines Alkalis eine reichliche Menge von Indigblau. Es gelingt ferner auch ein Kondensationsprodukt der beiden genannten Substanzen darzustellen, welches, mit wässerigem Alkali zusammengebracht, Indigo ausscheidet.

Orthonitrocinnamylameisensäure.

Claisen und Claparède[1]) haben durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Bittermandelöl und Brenztraubensäure die Cinnamylameisensäure erhalten. In ganz gleicher Weise läßt sich aus dem Orthonitrobittermandelöl das entsprechende Nitroderivat darstellen.

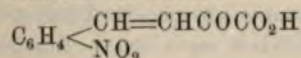
Löst man Orthonitrobenzaldehyd in etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure auf, kühlt die Flüssigkeit auf + 10° ab und sättigt mit Salzsäuregas, so erstarrt die ganze Masse nach zwei bis drei Tagen zu einem Kristallbrei. Die abgesaugte und mit Wasser gewaschene Kristallmasse wird darauf zur Reinigung aus Benzol umkristallisiert. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_5$.

[1]) Ber. 14, 2472.

I. 0,1876 g Substanz gaben 0,3717 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
II. 0,1831 „ „ „ 0,3635 „ „ „ 0,0544 „ „

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	54,29	54,03	54,14	Proz.
H	3,18	3,46	3,30	„

Der Körper hat demnach die Formel



$$C_6H_4<{CH{=}CHCOCO_2H \atop NO_2}$$

und kann als Orthonitrocinnamylameisensäure bezeichnet werden. Er schmilzt bei 135 bis 136° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter starker Gasentwickelung, ist leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform, schwerer in Benzol und unlöslich in Ligroin. Von heißem Wasser wird er in beträchtlicher Menge aufgenommen.

Die Säure gibt ein in schönen Blättchen kristallisierendes Barytsalz, von überschüssigen Alkalien wird sie unter Bildung von Indigblau zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und erleidet dabei eine Veränderung, da Alkalien mit der durch Wasser verdünnten Lösung nicht mehr Indigo geben.

Darstellung von Indigo aus Orthonitrocinnamylameisensäure.

Die Säure ist gegen Alkalien sehr unbeständig und wird schon durch kohlensaures Natron in der Kälte unter Indigobildung zersetzt. Während zur Beendigung dieser Reaktion zwei bis drei Tage erforderlich sind, erfolgt die Indigobildung bei Anwendung von kaustischen Alkalien schneller, jedoch muß man mit dem Zusatz von Alkali vorsichtig sein, weil sonst die Ausbeute an Indigo geringer ausfällt.

In der vom Indigo abfiltrierten Flüssigkeit läßt sich Oxalsäure nachweisen; die bräunlich gelbe Farbe der Flüssigkeit deutet auch noch die Entstehung von Nebenprodukten an, deren Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte.

Vergleicht man die Bildung von Indigo aus dem Orthonitrophenylmilchsäuremethylketon und der eben beschriebenen Säure, so ist die Analogie dieser beiden Vorgänge sofort einleuchtend. In dem ersteren Falle wird Essigsäure, im zweiten Oxalsäure abgespalten, während der Rest des Moleküls sich zu Indigo kondensiert. Nur bleibt im ersten Augenblick schwer verständlich, weshalb das Derivat der Cinnamylameisensäure Indigo liefert, während das entsprechende Orthonitrocinnamylmethylketon dies nicht tut.

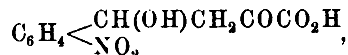
Folgende Betrachtung wird zeigen, daß sich diese Schwierigkeit durch Berücksichtigung der Festigkeitsverhältnisse beseitigen läßt.

Vergleicht man die wichtigsten Verbindungen dieser Gruppe in bezug auf ihre Fähigkeit, mit wässerigem Alkali Indigo zu bilden, so erhält man folgende kleine Tabelle:

Orthonitrozimtsäure	liefert keinen Indigo,
Orthonitrocinnamylmethylketon . .	liefert keinen Indigo,
Orthonitrocinnamylameisensäure . .	liefert Indigo.

Die Zimtsäure besitzt keine Neigung, Wasser aufzunehmen. im Gegenteil geht ihr Wasseradditionsprodukt, die Phenylmilchsäure, schon beim Erhitzen auf 180° nach Glaser wieder in Zimtsäure über. Das Cinnamylketon wird zwar nicht durch Alkalien verändert, läßt sich aber aller Wahrscheinlichkeit nach durch Erhitzen mit Säuren, nach Analogie des von Claisen[1]) beobachteten Verhaltens des Cinnamylphenylketons, in Bittermandelöl und Aceton unter Wasseraufnahme spalten. Die Cinnamylameisensäure endlich zerfällt nach Claisen und Claparède, l. c., schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bittermandelöl und Brenztraubensäure, wenn man die Lösung eines Alkalisalzes längere Zeit stehen läßt.

Da nun ferner das Orthonitrocinnamylmethylketon keinen Indigo liefert, wohl aber das Orthonitrophenylmilchsäureketon, so muß man annehmen, daß dem Cinnamylketon die Fähigkeit abgeht, Wasser aufzunehmen, während die Orthonitrocinnamylameisensäure dazu ebenso imstande ist, wie ihre nicht nitrierte Verwandte. Es wird daher wahrscheinlich der Indigobildung in diesem Falle die Entstehung eines aldolartigen Wasseradditionsproduktes vorangehen,



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)CH_2COCO_2H\\NO_2\end{matrix},$$

welches durch Abspaltung von Oxalsäure und Wasser in Indigo übergehen kann. Ob diese Orthonitrophenyllactylameisensäure auch das bei der direkten Darstellung des Indigos aus Brenztraubensäure, Orthonitrobenzaldehyd und Alkali auftretende Zwischenprodukt ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben, erscheint aber nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich.

Die weitere Ausarbeitung dieses Kapitels behalten wir uns vor.

---

154. Über das Nitrosooxindol und das Nitrosoindoxyl.

(München; Ber. 16, 769 [1883].)

Die Angaben, welche Herr Gabriel[2]) in dem letzen Heft der Berichte über die Synthese des Nitrosooxindols aus Isatin und Hydroxylamin gemacht hat, veranlassen mich zu der Mitteilung, daß ich dieselbe Beobachtung schon vor längerer Zeit gemacht und daraufhin mit den Herren Comstock und Sapper und unter Zustimmung meines Freundes Victor Meyer eine Untersuchung über die Konstitution des Nitrosooxindols und des isomeren Nitrosoindoxyls begonnen habe. Der Weg.

[1]) Ber. 14, 2465. — [2]) Ber. 16, 518.

welcher zu diesem Zwecke eingeschlagen worden ist, ist derselbe, welcher zu der Aufklärung der Natur des Isatins geführt hat [1]), nämlich die Untersuchung der Ätherarten. Hierbei hat sich als wesentliches Resultat herausgestellt, daß die Äther des Nitrosooxindols bei der Reduktion und darauffolgenden Oxydation wieder Isatin liefern, während das zweifach äthylierte Nitrosoindoxyl bei derselben Behandlung zu einem Körper führt, der mit dem Äther des Isatins isomer ist und daher aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \cdot CO \\ N \cdot C_2H_5 \end{matrix}\right.$ besitzt. Ich werde in kürzester Frist in der Lage sein, hierüber ausführlicher berichten zu können und beabsichtige nur, durch diese vorläufige Notiz eine Kollision mit den Arbeiten des Herrn Gabriel zu verhindern.

---

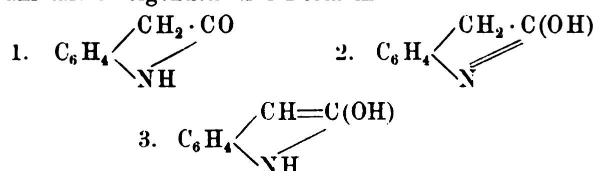
155. Mit William Comstock: Über Oxindol und Isatoxim.

(München; Ber. **16**, 1704 [1883].)

Oxindol.

Nachdem Baeyer und Oekonomides [2]) gezeigt haben, daß das Isatin das Lactim der Isatinsäure ist, bedurfte es einer erneuten Untersuchung über das Oxindol, um die Konstitution desselben festzustellen.

Für das Oxindol hatte man nach den bisher bekannten Tatsachen die Auswahl unter folgenden drei Formeln:



d. h., es könnte dieser Körper entweder das Lactam 1. oder das Lactim 2. der Amidophenylessigsäure sein oder endlich ein nur durch die Stellung der Hydroxylgruppe von dem Indoxyl verschiedenes wahres Oxindol.

Das Oxindol verhält sich Alkalien gegenüber ähnlich wie das Isatin, nur ist es weniger sauer und wird schwieriger durch Wasseraufnahme in eine Amidosäure übergeführt. Es löst sich in Alkalien leichter als in Wasser, wird aber durch Äther daraus extrahiert. Kochen mit Barytwasser verändert es nicht, da Äther aus der erkalteten Flüssigkeit mit der größten Leichtigkeit wieder Oxindol aufnimmt. Erhitzt man es aber mit überschüssigem Barytwasser auf 150°, so gibt die Flüssigkeit an Äther nichts mehr ab, und man erhält nach dem Ent-

[1]) Baeyer und Oekonomides, Ber. **15**, 2093 — [2]) Ber. **15**, 2093.

fernen des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure und Eindampfen kleine, bräunlich gefärbte, prismatische Kristalle, welche sich leicht in Wasser lösen. Säuert man diese Lösung an und erwärmt, so bildet sich sofort Oxindol; es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß die erhaltenen Kristalle das Barytsalz der Orthoamidophenylessigsäure sind und daß das Oxindol in alkalischer Lösung bei 150° unter Wasseraufnahme in derselben Weise gespalten wird wie das Isatin schon bei gewöhnlicher Temperatur.

In bezug auf die Konstitution des Oxindols kann man aus dem eben geschilderten Verhalten desselben gegen Alkalien keine Schlüsse ziehen, da alle drei Formeln die Möglichkeit voraussehen lassen, daß der betreffende Körper sich wie eine schwache Säure verhält oder durch Alkalien in Amidophenylessigsäure verwandelt wird.

Äthyläther des Oxindols.

Zur Darstellung dieses Äthers wird eine alkoholische Lösung von Oxindol mit der berechneten Menge in Alkohol gelösten Natriums und Jodäthyl versetzt und zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Äther durch Wasserdampf übergetrieben und so als ein farbloses Öl von schwachem Geruch und sehr geringer Löslichkeit in Wasser erhalten, welches bei längerem Stehen in der Winterkälte Anfänge von Kristallisation zeigte und sich zugleich unter Rotfärbung in eine schmierige Masse verwandelte.

Die folgende, von Herrn Oekonomides ausgeführte Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel $C_8H_6(C_2H_5)NO$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	74,53	74,25	74,43	Proz.
H	6,83	7,15	7,28	„

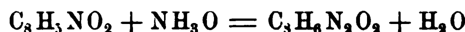
Barytwasser zersetzt den Äther weder beim Kochen noch bei zweistündigem Erhitzen auf 200°. In letzterem Falle hatte sich nur eine ganz geringe Menge von Oxindol zurückgebildet. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150° während mehrerer Stunden wurde viel unzersetzter Äther zurückerhalten und etwas Harz gebildet, aber kein Oxindol. Diese große Beständigkeit gegen Salzsäure spricht sehr dafür, daß das Äthyl in dem Äther mit dem Stickstoff und nicht mit dem Sauerstoff in Verbindung steht, da alle analogen Körper, welche die Äthoxylgruppe enthalten, wie das Äthylisatin, das Äthylindoxyl und das Äthylcarbostyril, schon beim Kochen mit Salzsäure verseift werden, während das Äthylhydrocarbostyril und das vor kurzem von Baeyer entdeckte Isoäthylisatin[1]), in denen das Äthyl mit dem Stickstoff verbunden ist, diese Gruppe nicht verlieren, auch wenn man sie mit konzentrierter Salzsäure auf 150 bis 160° erhitzt.

---

[1]) Ber. 16, 769.

Isatoxim.

Isatin vereinigt sich, wie mittlerweile auch Gabriel[1]) gefunden hat, mit der größten Leichtigkeit mit Hydroxylamin zu einer in gelben Nadeln kristallisierenden Substanz, welche nach der Gleichung

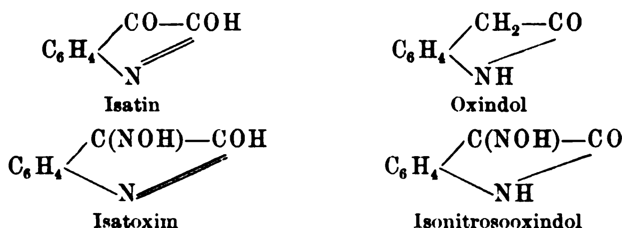


$$C_8H_5NO_2 + NH_3O = C_8H_6N_2O_2 + H_2O$$

gebildet wird, und daher nach der von Victor Meyer angewandten Nomenklatur als Isatoxim bezeichnet werden kann. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	59,26	59,12	Proz.
H	3,7	4,15	„
N	17,28	17,47	„

Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 202°, wobei aber zugleich Zersetzung eintritt. Da das Isatoxim sich als identisch mit dem Nitrosooxindol von Baeyer und Knop erwiesen hat und da andererseits Isatin und Oxindol verschieden konstituiert sind, so muß bei der Bildung des Körpers aus der einen oder der anderen Substanz eine Umlagerung stattfinden, wie man aus folgender Zusammenstellung ersehen kann:



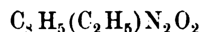
Wir haben nun diese Frage durch das Studium der Ätherarten zu beantworten gesucht und dabei gefunden, daß das Isatoxim eine Mono- und eine Diäthylverbindung liefert, welche beide leicht wieder in Isatin zurückführbar sind. Es folgt daraus, daß das Isatoxim die NH-Gruppe nicht enthalten kann, weil sonst das beständige Isoäthylisatin erhalten werden müßte. Der in Rede stehende Körper besitzt daher die oben mit Isatoxim bezeichnete Formel und ist ein Abkömmling des Isatins, weshalb wir vorschlagen, den Namen Nitrosooxindol zu streichen und durch Isatoxim zu ersetzen.

Isatoäthyloxim.

Das Silbersalz des Isatoxims liefert beim Behandeln mit Jodäthyl das Isatoäthyloxim. Versetzt man eine alkoholische Lösung von je einem Molekül Isatoxim und salpetersauren Silbers mit verdünntem Ammoniak in hinreichender Menge, so scheidet sich das Silbersalz als sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag ab, der sich nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in ein rotes Pulver verwandelt.

[1]) Ber. 16, 518.

Übergießt man das trockene Silbersalz mit Jodäthyl, so tritt nach kurzer Zeit eine so lebhafte Reaktion ein, daß man bei Anwendung größerer Mengen abkühlen muß. Nach Beendigung der Einwirkung wird die Masse mit Äther extrahiert, welcher nach dem Verdunsten eine gelbe, kristallinische Masse hinterläßt. Um eine Spur von zurückgebildetem Isatoxim zu entfernen, werden die Kristalle in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure wieder gefällt, wobei ersteres in Lösung bleibt. Aus Alkohol umkristallisiert, wird der Körper in feinen, gelben Nadeln erhalten, welche die Zusammensetzung eines Monoäthylisatoxims von der Formel



$$C_8H_5(C_2H_5)N_2O_2$$

besitzen.

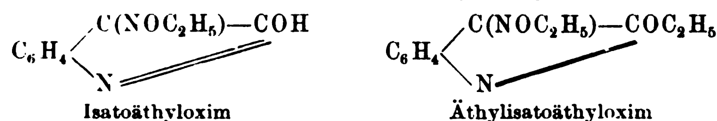
	Berechnet	Gefunden	
C	63,16	62,97	Proz.
H	5,25	5,61	„

Der Äther schmilzt bei 138° und besitzt noch saure Eigenschaften, die aber viel schwächer sind als beim Isatoxim. So löst sich derselbe, wie schon angeführt, in kaustischen Alkalien, wird aber durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Von kalten kohlensauren Alkalien wird er in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich leicht gelöst und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Die Äthylgruppe ist in dem Äther ziemlich fest gebunden, da derselbe durch Kochen mit Alkalien nicht verseift wird. Dagegen gelingt die Überführung in Isatin mit derselben Leichtigkeit wie beim Isatoxim, wenn man den Körper zunächst mit Eisessig und Zinkstaub reduziert und dann mit Eisenchlorid oxydiert.

Äthylisatoäthyloxim.

Das Silbersalz des Isatoäthyloxims wird durch Jodäthyl in die Diäthylverbindung übergeführt. Ersteres wird auf dieselbe Weise dargestellt wie das nicht äthylierte Salz und bildet ein ziegelrotes, amorphes, am Licht beständiges Pulver. Zur Bereitung des Äthers wurde dasselbe mit einer Lösung von Jodäthyl in trockenem Äther vier Tage stehen gelassen und die abfiltrierte ätherische Lösung zur Entfernung etwa noch vorhandener Monoäthylverbindung mehrmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellgelbes Öl, welches bei Winterkälte zu einer kristallinischen Masse erstarrte. Obgleich die so erhaltenen Kristalle durch Behandeln mit wenig Ligroin von noch anhaftendem Öl befreit werden konnten, war es doch nicht möglich, sie zu analysieren, da sie sich nach kurzer Zeit von selbst in eine gelbrote, schmierige Masse verwandelten. Nichtsdestoweniger unterliegt es keinem Zweifel, daß dieser Körper ein zweifach äthyliertes Isatoxim ist, da derselbe von kalter Natronlauge nur langsam angegriffen, von kochender aber sofort in Isatoäthyloxim übergeführt wird. Dieselbe Umwandlung erleidet der Äther bei kurzem Kochen mit wässeriger Oxalsäurelösung.

Die Konstitution des Diäthylisatoxims ergibt sich aus der glatten Bildung von Isatin bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid. In bezug auf die Natur der einfach äthylierten Verbindung kann man dagegen von vornherein im Zweifel sein, ob das Äthyl an der Oximido- oder an der Hydroxylgruppe befindlich ist. Da nun die äthylierte Oximidogruppe sehr beständig, das Äthylisatin aber ebenso unbeständig ist, und andererseits der erste Äther große Beständigkeit zeigt, während der zweite sich ebenso leicht verändert wie das Äthylisatin, so kann kein Zweifel darüber herrschen, daß das Äthyl im ersteren an die Oximidogruppe getreten ist. Es kommen demnach diesen beiden Verbindungen folgende Formeln zu:



Isatoäthyloxim — Äthylisatoäthyloxim

Die Art der Bindung des Äthyls wird bei der angewendeten Nomenklatur durch die Stellung des Wortes Äthyl in dem Namen angedeutet.

Die außerordentliche Ähnlichkeit des zweiten Äthers mit dem Äthylisatin in bezug auf leichte Verseifbarkeit und Unbeständigkeit machte es wahrscheinlich, daß die Dibromverbindung ebenso wie das Dibromäthylisatin beständiger und zur Untersuchung geeigneter sein würde. Diese Voraussetzung hat sich nun auch bestätigt und wir sind durch die Untersuchung der Derivate des Dibromisatins in den Stand gesetzt, die Lücke auszufüllen, welche die fehlende Analyse des Diäthylisatoxims in dem Rahmen der Arbeit gelassen hatte.

Dibromisatoxim.

Hydroxylamin verbindet sich mit dem Dibromisatin ebenso leicht wie mit dem nichtgebromten Körper. Bringt man Dibromisatin, salzsaures Hydroxylamin und kohlensaures Natron in der berechneten Menge in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine reichliche Menge feiner, gelber Nadeln ab, welche in Alkohol sehr schwer löslich sind und am besten aus Eisessig umkristallisiert werden. So erhält man die Substanz in Form dicker, zugespitzter Nadeln von hellgelber Farbe, welche bei ca. 255° ohne zu schmelzen verkohlen.

Die Analyse ergab folgende für die Formel $C_8H_4Br_2N_2O_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
Br	50,0	49,84	Proz.
N	8,75	8,59	"

Das Dibromisatoxim verhält sich gegen Alkalien ebenso wie das Isatoxim, jedoch wird es aus der alkalischen Lösung auffallenderweise

schon durch Kohlensäure ausgeschieden, was bei letzterem nicht der Fall ist, vielleicht eine Folge seiner geringen Löslichkeit.

Dibromisatoäthyloxim.

Der erste Äther des Dibromisatoxims wird in derselben Weise, wie oben angegeben, durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt. Ammoniak erzeugt in einer mit salpetersaurem Silber versetzten alkoholischen Lösung der Substanz einen roten, sehr voluminösen und schleimigen Niederschlag, der nach dem Trocknen mit Jodäthyl zusammengebracht wird, wobei die Reaktion unter Erwärmung von selbst eintritt.

Der gebildete Äther wird der Masse durch heißes Benzol entzogen und zur Reinigung aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert, wobei er in Form kleiner, gelber Nadeln erhalten wird, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich sind als die Muttersubstanz und bei 240° sich dunkel färben, bei 252° schmelzen. Durch aufeinanderfolgende Reduktion und Oxydation wird er in Dibromisatin zurückgeführt. Die Analyse führte zu Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$ übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	34,48	34,44	Proz.
H	2,29	2,61	„
Br	45,98	46,16	„

Dibromäthylisatoäthyloxim.

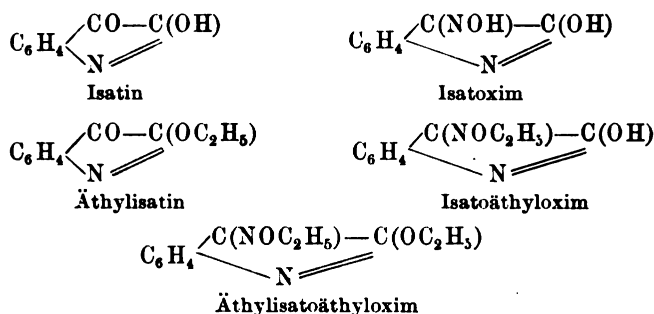
Das Silbersalz der Monoäthylverbindung, nach der oben beschriebenen Methode dargestellt, ist in trockenem Zustande ein rotes Pulver, welches leicht auf Jodäthyl einwirkt. Die dabei gebildete Diäthylverbindung wird der Masse durch Äther entzogen und nach dem Verdunsten desselben aus Aceton umkristallisiert. Sie wird so in langen, seidenglänzenden Nadeln von gelber Farbe erhalten, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich sind als die Monoäthylverbindung und bei 115 bis 116° schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{12}N_2O_2Br_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	38,29	38,17	Proz.
H	3,19	3,18	„
Br	42,56	42,9	„

Wie nach den Erfahrungen beim Äther des Dibromisatins zu erwarten war, ist der Körper vollständig beständig und verhält sich ganz wie ein Äthoxylaminderivat des Äthers des Dibromisatins, da er durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid in Dibromisatin verwandelt wird.

Es ist somit der Beweis geführt, daß das Nitrosooxindol ein Isatoxim ist, d. h. ein Isatin, in welchem ein Sauerstoffatom durch die Gruppe

NOH ersetzt wird. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oxindol findet daher eine Umlagerung statt, während das Hydroxylamin sich mit dem Isatin in einfacher Weise verbindet. Zur leichteren Übersicht mögen die Formeln der beschriebenen Verbindungen mit denen des Isatins und des Äthylisatins hier zusammengestellt werden:



Der einzige Punkt, welcher nach diesen Auseinandersetzungen noch erörtert zu werden braucht, ist das Verhalten des Isatoxims und seiner Äther gegen Alkalien. Man sollte nämlich erwarten, daß das Isatoxim durch Alkalien in eine der Isatinsäure entsprechende Isatoximsäure gespalten würde, es scheint dies aber nicht der Fall zu sein. Beim Kochen des Isatoxims mit Natronlauge bemerkt man keine Veränderung, und Säuren fällen die Substanz sofort wieder aus. Wenn man dies Verhalten der sauermachenden Wirkung der Oximgruppe zuzuschreiben geneigt sein könnte, so fällt dieser Grund jedoch beim Äthylisatoxim fort, welches ebenfalls auch nach längerem Kochen mit Natronlauge selbst durch Kohlensäure sofort unverändert wieder ausgefällt wird, was wohl kaum stattfinden würde, wenn die Bildung eines Derivates der Isatinsäure eingetreten wäre. Man ist daher zu der Annahme berechtigt, daß durch den Eintritt der Oximgruppe die Festigkeit des Isatinringes Alkalien gegenüber bedeutend vergrößert wird.

---

158. Über die Verbindungen der Indigogruppe.

Vierte Abhandlung [1]).

(München; Ber. 16, 2188 [1883].)

Die folgende Untersuchung ist zu dem Zwecke unternommen worden, die Stellung des einen nicht im Benzolkern befindlichen Wasserstoffatomes im Indigo zu bestimmen. Nach vielen Bemühungen ist dies endlich geglückt, und somit ist jetzt der Platz eines jeden

[1]) Dritte Abhandlung, Ber. 15, 775.

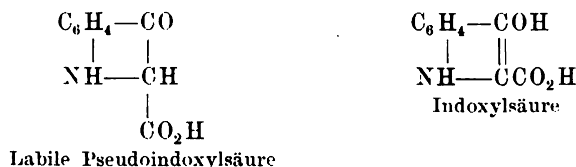
Atomes im Molekül dieses Farbstoffes auf experimentellem Wege festgestellt.

Der Indigo enthält das in Frage kommende Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden und ist also ein Imidkörper, er verdankt seine optischen Eigenschaften einer eigentümlichen Atomgruppe — dem Indogen —, welche in Verbindung mit an und für sich farblosen Gruppen rote Körper erzeugt, deren Lösungen unter Umständen das charakteristische Spektrum des Indigos zeigen. Der Farbstoff selbst besteht endlich aus einer Verbindung zweier Indogengruppen.

Diese Erkenntnis ist durch das eingehende Studium des Isatins und des Indoxyls gewonnen worden, wobei es sich herausgestellt hat, daß dieselben sich erst in isomere Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Die Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft. Folgende Tabelle, in welcher die labilen Verbindungen durch das Wort „Pseudo" bezeichnet sind, wird diese Verhältnisse klar machen.

Stabile Form	Labile Form	Existenzfähiges Substitutionsprodukt der labilen Form
C_6H_4—CO, N═COH Isatin	C_6H_4—CO, HN—CO Pseudoisatin	C_6H_4—CO, C_2H_5N—CO Äthylpseudoisatin
C_6H_4—COH, HN—CH Indoxyl	C_6H_4—CO, HN—CH_2 Pseudoindoxyl	C_6H_4—CO, HN—C═CHC_6H_5 Benzylidenpseudoindoxyl (Indogenid des Bittermandelöls)

Zur Stabilmachung des Pseudoisatins genügt eine einwertige Gruppe, zu der des Pseudoindoxyls ist eine zweiwertige erforderlich, weil sonst eine Rückbildung stattfinden kann, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:



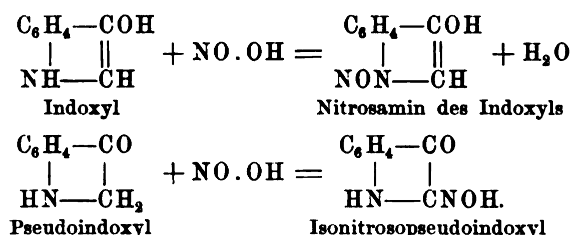
Labile Pseudoindoxylsäure — Indoxylsäure

Die Abhandlung selbst zerfällt in vier Abschnitte: aus dem ersten ist besonders die Beschreibung des Äthylpseudoisatins hervorzuheben, in dem zweiten ist das Verhalten der Indogenide und in dem dritten

die Natur der Indirubine besprochen. Der vierte beschäftigt sich mit dem Diäthylindigo und enthält außerdem eine Diskussion über die Konstitution des Indigos.

§ 1. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Indoxyl und Indoxylverbindungen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Indoxyl kann in zweierlei Weise stattfinden, indem entweder der Imidwasserstoff durch NO ersetzt wird, oder der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff des durch Umlagerung entstehenden Pseudoindoxyls durch die Isonitrosogruppe, wie folgende Formeln zeigen:



Nitrosamin des Indoxyls.

Säuert man eine mit Natriumnitrit versetzte wässerige Lösung von Indoxyl an, so scheiden sich schwach gelbliche, feine Nadeln aus, welche genau ebenso aussehen wie das auf gleichem Wege aus Äthylindoxyl gewonnene Nitrosamin des Äthylindoxyls. Da beide Körper beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure in gleicher Weise unter Gasentwickelung Indigo geben, so kann kein Zweifel darüber herrschen, daß hier das Nitrosamin des Indoxyls vorliegt.

Im Anschluß an diese Substanz sei noch erwähnt das

Phenylazoindoxyl.

Bringt man Indoxyl mit salzsaurem Diazobenzol in verdünnter wässeriger Lösung zusammen, so scheidet sich eine reichliche Menge sehr schwer löslicher, roter Nadeln ab. Ist die Flüssigkeit außerordentlich stark verdünnt, so färbt sie sich nur gelbrot, und es kann dies Verhalten benutzt werden, um kleine Mengen von Indoxyl zu entdecken. In Alkohol ist die Substanz ziemlich löslich und kristallisiert daraus in orangefarbenen dicken Prismen, die einen schönen gelbgrünen Metallglanz zeigen. Sie schmilzt bei 236° unter Zersetzung und hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_3$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	70,88	70,68	70,76	Proz.
H	4,64	4,79	4,83	„

Atomes im Molekül dieses Farbstoffes auf experimentellem Wege festgestellt.

Der Indigo enthält das in Frage kommende Wasserstoffatom am Stickstoff gebunden und ist also ein Imidkörper, er verdankt seine optischen Eigenschaften einer eigentümlichen Atomgruppe — dem Indogen —, welche in Verbindung mit an und für sich farblosen Gruppen rote Körper erzeugt, deren Lösungen unter Umständen das charakteristische Spektrum des Indigos zeigen. Der Farbstoff selbst besteht endlich aus einer Verbindung zweier Indogengruppen.

Diese Erkenntnis ist durch das eingehende Studium des Isatins und des Indoxyls gewonnen worden, wobei es sich herausgestellt hat, daß dieselben sich erst in isomere Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Die Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft. Folgende Tabelle, in welcher die labilen Verbindungen durch das Wort „Pseudo“ bezeichnet sind, wird diese Verhältnisse klar machen.

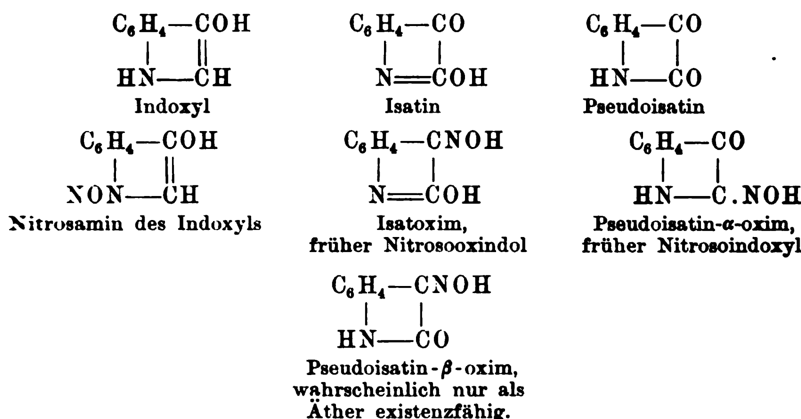
Stabile Form	Labile Form	Existenzfähiges Substitutionsprodukt der labilen Form
C_6H_4—CO | | N═COH Isatin	C_6H_4—CO | | HN—CO Pseudoisatin	C_6H_4—CO | | C_2H_5N—CO Äthylpseudoisatin
C_6H_4—COH | ‖ HN—CH Indoxyl	C_6H_4—CO | | HN—CH_2 Pseudoindoxyl	C_6H_4—CO | | HN—C═CHC_6H_5 Benzylidenpseudoindoxyl (Indogenid des Bittermandelöls)

Zur Stabilmachung des Pseudoisatins genügt eine einwertige Gruppe, zu der des Pseudoindoxyls ist eine zweiwertige erforderlich, weil sonst eine Rückbildung stattfinden kann, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:



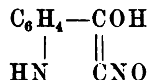
Labile Pseudoindoxylsäure — Indoxylsäure

Die Abhandlung selbst zerfällt in vier Abschnitte; aus dem ersten ist besonders die Beschreibung des Äthylpseudoisatins hervorzuheben, in dem zweiten ist das Verhalten der Indogenide und in dem dritten

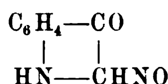


Pseudoisatin-α-äthyloxim.

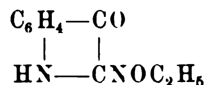
Dieser erste Äther des Pseudoisatoxims bildet sich, wie l. c. angegeben, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung desselben mit Jodäthyl und 1 Mol. Natriumäthylat. Da der Äther bei Reduktion und Oxydation ebenso Isatin liefert wie die Muttersubstanz, so kann das Äthyl nicht an die Stelle eines Imidwasserstoffs getreten sein. Wäre ferner das Pseudoisatoxim ein Nitrosoindoxyl von der Formel



so müßte das Äthyl am Sauerstoff des Hydroxyls sitzen und leicht durch erwärmte Salzsäure abspaltbar sein, was nicht der Fall, da die Substanz mit konzentrierter Salzsäure ohne Veränderung gekocht werden kann. Ebensowenig kann die Formel



der richtige Ausdruck für die Natur dieser Substanz sein, weil dann das Äthyl an den α-Kohlenstoff treten und eine Verbindung geben müßte, die sich nicht so leicht in Isatin überführen lassen könnte. Es bleibt daher für die Muttersubstanz nur die oben angegebene Formel übrig, und für den ersten Äther die folgende:



Der erste Äther ist, wie schon früher hervorgehoben, noch eine schwache Säure und löst sich in alkoholischem Kali mit violetter, in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit blauer Farbe.

Diese Eigenschaft verdankt er dem Imidwasserstoff, da der von der blauen Natriumverbindung abgeleitete zweite Äther die Äthylimidogruppe enthält. Die Analyse ergab:

	Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II	
C	63,15	62,95	62,87	Proz.
H	5,26	5,47	5,54	„

Äthylpseudoisatin-α-äthyloxim.

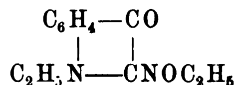
Zur Darstellung des zweiten Äthers wurde eine alkoholische, mit Jodäthyl und 1 Mol. Natriumäthylat versetzte, Lösung des Pseudoisatoxims so lange gekocht, bis das zuerst entstandene Natriumsalz vollständig in Lösung gegangen war. Dann wurde noch 1 Mol. Natriumäthylat und Jodäthyl hinzugefügt und etwa eine halbe Stunde gekocht. Die Beendigung der Reaktion wird daran erkannt, daß eine herausgenommene Probe von alkoholischem Kali nicht mehr gebläut wird; man destilliert dann den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Äther auf, und läßt denselben nach mehrmaligem Waschen mit verdünnter Natronlauge verdunsten.

Der zweite Äther wird so in Form gut ausgebildeter, bräunlichgelber Kristalle erhalten, welche sich in heißem Wasser etwas, in Alkohol und Äther leicht lösen. Beim Umkristallisieren aus Wasser scheidet sich die Substanz in gelben Nadeln ab. Sie schmilzt bei 99° und sublimiert bei stärkerem Erhitzen. Von Alkalien wird sie nicht angegriffen, auch nicht von kochender Salzsäure, in der sie sich ohne Zersetzung löst. Auf 130° mit letzterer erhitzt, verharzt sie.

Nach der von Herrn Sapper ausgeführten Analyse besitzt die Substanz die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O_2$:

	Berechnet	Gefunden	
C	66,05	65,68	Proz.
H	6,42	6,55	„
N	12,85	13,13	„

und hat demnach die Formel:



$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ C_2H_5N\text{——}CNOC_2H_5 \end{array}$$

Äthylpseudoisatin.

Isatoxim und seine beiden Äther, Pseudoisatoxim und sein erster Äther, geben alle bei der Reduktion und darauf folgenden Oxydation Isatin; der zweite Äther des Pseudoisatoxims liefert dagegen das dem Äthylisatin isomere Äthylpseudoisatin, weil bei ihm allein das Äthyl an Stickstoff gebunden ist.

Zur Darstellung des genannten Körpers löst man den zweiten

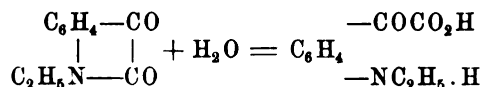
Äther in Eisessig und setzt langsam unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung Zinkstaub hinzu. Wenn die anfangs gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist, verdünnt man mit viel Wasser, filtriert, fügt Eisenchlorid hinzu und kocht 5 bis 10 Minuten. Nach dem Erkalten entzieht man der Lösung das gebildete Äthylpseudoisatin durch Äther, wäscht den erhaltenen Auszug mit Sodalösung, und schüttelt ihn dann mit etwas Natronlauge durch, welche die Substanz aufnimmt. Aus dieser Lösung scheidet man sie endlich durch Ansäuern und nochmaliges Extrahieren mit Äther ab, nach dessen Verdunsten sie in Form centimetergroßer, blutroter Kristallplatten vom Aussehen des Azobenzols zurückbleibt. Sie ist in Alkohol leicht, in Äther etwas schwieriger löslich und schmilzt bei 95°. In heißem Wasser ist sie leicht löslich und scheidet sich beim Abkühlen größtenteils in bald erstarrenden Öltropfen ab. Für sich erhitzt, verflüchtigt sie sich, wie es scheint unzersetzt, in grünlich gelben Dämpfen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel $C_{10}H_9O_2N$ stimmen.

I. 0,212 g Substanz gaben 0,531 Kohlensäure und 0,1063 Wasser.
II. 0,2022 „ „ „ 0,507 „ „ 0,0947 „
III. 0,231 „ „ „ 0,577 „ „ 0,1083 „
IV. 0,2306 „ „ „ 15,9 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Barometerdruck.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden I	II[1]	III[1]	IV[1]	
C	68,57	68,31	68,39	68,22	—	Proz.
H	5,14	5,57	5,20	5,21	—	„
N	8,0	—	—	—	7,82	„

In Alkalien löst sich das Äthylpseudoisatin mit gelber Farbe unter sofortiger Bildung eines äthylisatinsauren Salzes auf:



$$\begin{array}{l} C_6H_4—CO \\ \quad | \qquad | \\ C_2H_5N—CO \end{array} + H_2O = C_6H_4 \begin{array}{l} —COCO_2H \\ \\ —NC_2H_5.H \end{array}$$

während Isatin bekanntlich zunächst das violette Salz des Isatins und dann erst das gelbe der Isatinsäure liefert. Das Acetylisatin, dem nach der neuen Nomenklatur der Name Acetylpseudoisatin zukommt, verhält sich übrigens genau wie die Äthylverbindung, indem es von Alkalien sofort in acetylisatinsaures Salz übergeführt wird.

Versetzt man die Lösung eines äthylisatinsauren Salzes mit einer Säure, so scheidet sich das Äthylpseudoisatin sofort als ein kristallinisch erstarrendes Öl ab. Die Isatinsäure ist bekanntlich etwas beständiger und geht erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung in Isatin über. Die Acetylisatinsäure ist dagegen vollständig beständig. Es erfolgt also die Bildung des inneren Anhydrides um so leichter, je positiver die Amidogruppe ist.

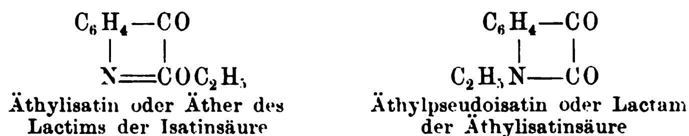
---

[1]) Von Herrn Sapper ausgeführt.

Von den Salzen der Äthylisatinsäure wurde nur die Baryumverbindung genauer studiert. Man erhält dieselbe durch Lösen des Äthylpseudoisatins in warmem Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Einengen der Flüssigkeit in Form rein gelber, seidenglänzender Nadeln, welche 26,24 Proz. Baryum enthalten, während die Formel $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$ 26,42 Proz. Baryum verlangt. Das Silbersalz scheidet sich beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung eines Salzes der Säure in gelben, flachen Nadeln ab, die in Wasser etwas löslich sind.

Mit Steinkohlenteerbenzol und konzentrierter Schwefelsäure liefert das Äthylpseudoisatin ein mit blauer Farbe in Äther lösliches Indophenin, wodurch dasselbe leicht neben Isatin erkannt werden kann, da das Isatinindophenin in diesem Lösungsmittel absolut unlöslich ist.

Das Äthyl ist im Äthylpseudoisatin sehr fest gebunden, selbst bei siebenstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150 bis 160° blieb der größte Teil unangegriffen, indem nur ein wenig Harz gebildet wurde, während Äthylisatin bekanntlich schon von verdünnten Alkalien in der Kälte verseift wird. Diese Tatsache ist von großer Wichtigkeit für Untersuchungen auf diesem Gebiete, weil dadurch die Schlüsse, welche Oekonomides und ich aus der Unbeständigkeit des Äthylisatins gezogen haben, ihre experimentelle und definitive Bestätigung finden. Die Formeln der beiden isomeren Äther des Isatins mögen hier noch einen Platz finden:



Äthylisatin oder Äther des Lactims der Isatinsäure — Äthylpseudoisatin oder Lactam der Äthylisatinsäure

Da das Äthyloxindol nach den Untersuchungen von Comstock und mir [1]) das Lactam der Äthylamidophenylessigsäure ist, so steht es in einem sehr nahen Zusammenhange mit dem Äthylpseudoisatin.



Äthyloxindol — Äthylpseudoisatin

und man konnte erwarten, daß das Eine sich in das Andere überführen lassen würde. In der Tat liefert auch das Äthylpseudoisatin bei der Reduktion mit Natriumamalgam, erst in alkalischer, dann in saurer Lösung, ein Öl, welches sich ähnlich wie das Äthyloxindol verhält, und andererseits wurde bei der Behandlung des letzteren mit alkalischer Permanganatlösung eine schmierige Masse erhalten, welche ein in Äther lösliches Indophenin gab. Genauere Angaben können indessen hierüber noch nicht gemacht werden.

---

[1]) Ber. 16, 1704.

Ebensowenig scheint sich die Grießsche Methode zur Darstellung des Äthylpseudoisatins zu eignen, da bei der Behandlung von isatinsaurem Kali mit Jodäthyl hauptsächlich Isatin zurückerhalten wurde, während die kleine daneben entstehende Menge schmieriger Produkte, nach der Indopheninprobe zu schließen, allerdings Äthylpseudoisatin enthielt.

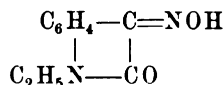
Äthylpseudoisatin-β-oxim.

Bringt man Äthylpseudoisatin in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron in verdünntem Weingeist zusammen, so verwandeln sich die roten Kristalle des ersteren in gelbe Nädelchen eines Oxims, das aus verdünntem Alkohol in gelben, vierseitigen Prismen auskristallisiert.

Die Analyse ergab, daß sich nur 1 Mol. Hydroxylamin addiert hatte. Die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	63,15	62,68
H	5,26	5,68

Der Körper ist also isomer mit dem Pseudoisatin-α-äthyloxim. Sein Schmelzpunkt liegt bei 160 bis 162°, nachdem vorher schon Erweichung eingetreten. Bei Reduktion und darauf folgender Oxydation entsteht Äthylpseudoisatin. Bemerkenswert ist, daß das Hydroxylamin an die β-Stellung tritt, da der Körper beim Behandeln mit Schwefelammon nicht wie α-Oximverbindungen Indigo liefert. Der Äther ist demnach das Äthylpseudoisatin-β-oxim:



§ 2. Einwirkung von Aldehyden und Ketonsäuren auf Indoxyl.

Säuert man eine mit etwas Aldehyd versetzte wässerige Lösung von Indoxyl mit Salzsäure an, so scheidet sich ein reichlicher gelber, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag ab, der äußerst unbeständig ist und sich schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Lösen in Alkohol unter Grünfärbung zersetzt. Säuren und Alkalien zerstören die Substanz ebenfalls, letztere unter Bildung von Indoxyl.

Genau ebenso verhält sich ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Indoxyl und Bittermandelöl, indem Salzsäure damit ebenfalls einen gelben, kristallinischen, unbeständigen Körper erzeugt.

Wendet man dagegen statt der genannten Aldehyde Paranitrobenzaldehyd, Terephtalsäurealdehyd, Anthroxanaldehyd oder Brenztrauben-

säure an, so erhält man rote Niederschläge, welche sehr beständig sind. Diese roten Substanzen gehören einer anderen Klasse an als die gelben unbeständigen, da man auch aus dem Bittermandelöl die entsprechende Verbindung herstellen kann, wenn man dasselbe auf Indoxyl im trockenen Zustande einwirken läßt. Ich werde sie aus später auseinander zu setzenden Gründen Indogenide nennen.

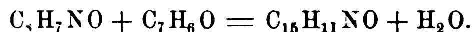
Indogenid des Benzaldehydes.

Erwärmt man ein Gemisch von 7 Tln. trockener Indoxylsäure mit 10 Tln. Benzaldehyd vorsichtig, so beginnt schon bei 60° eine Kohlensäureentwickelung, die bei etwa 110° ihr Maximum erreicht. Wenn dieselbe beendet ist, steigert man die Temperatur auf 120° und behandelt die nach dem Erkalten kristallinisch gewordene Schmelze zur Entfernung des überschüssigen Bittermandelöls mit Wasserdampf. Der Rückstand wird zuerst aus Alkohol, dann aus Äther unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert und liefert so orangegelbe, centimeterlange, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 176°. Die Substanz löst sich mit gelbroter Farbe leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Äther, und zeigt in letzterem Lösungsmittel eine schöne, gelbgrüne Fluoreszenz. In konzentrierter Salzsäure und in Schwefelsäure löst sie sich mit tiefroter Farbe und wird durch Wasser daraus unverändert gefällt. In wässerigen Alkalien ist sie unlöslich, in alkoholischen löst sie sich mit grünblauer Farbe, welche auf Alkoholzusatz verschwindet.

Die Analyse ergab Zahlen, welche der Zusammensetzung $C_{15}H_{11}NO$ entsprechen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	81,44	81,15	81,39	Proz.
H	4,97	5,23	5,18	"

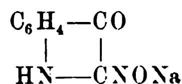
Hiernach ist die neue Substanz durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus Indoxyl und Bittermandelöl entstanden:



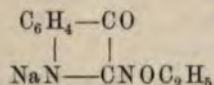
$$C_8H_7NO + C_7H_6O = C_{15}H_{11}NO + H_2O.$$

Da nun die salpetrige Säure mit Indoxyl ebenso wie das Bittermandelöl unter Austritt von einem Wasser eine beständige, gelbrote Verbindung, das Pseudoisatoxim, liefert, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß beide Verbindungen analog konstituiert sind. Diese Vermutung wird durch das Verhalten derselben gegen Natriumäthylat zur Gewißheit erhoben.

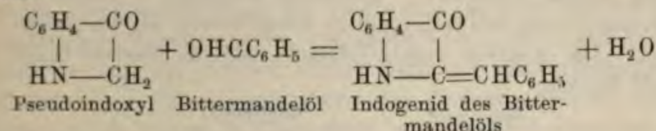
Pseudoisatin-α-oxim löst sich, wie oben angegeben, in Alkalien mit gelbroter Farbe infolge der sauren Eigenschaften der Isonitrosogruppe unter Bildung des Salzes:



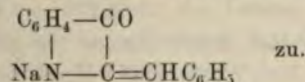
Ersetzt man nun das Wasserstoffatom dieser Gruppe durch Äthyl, so gibt die neuentstandene Verbindung infolge der schwach sauren Eigenschaften der Imidogruppe mit alkoholischem Natriumäthylat ein blaues Salz, dessen Lösung in Chloroform das Indigospektrum zeigt. Nach der Zusammensetzung des Äthers kommt diesem Salze die Formel zu:



Genau ebenso verhält sich nun das Indogenid des Benzaldehydes, indem es sich in alkoholischem Natriumäthylat mit blauer, das Indigospektrum zeigender Farbe löst, welche auf Zusatz von Alkohol noch etwas leichter als bei oben genannter Verbindung wieder verschwindet. Das Indogenid ist daher unzweifelhaft dem Oxim entsprechend zusammengesetzt:



und dem blauen Salz desselben kommt die Formel



zu.

Das Indogenid enthält hiernach ein ketonartiges Carbonyl, welches der Reduktion zugänglich sein muß. Dies ist in der Tat auch der Fall, die Produkte sind aber so unbeständig, daß ein genaues Studium bisher noch nicht möglich war. Die gelbe Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Zinkstaub entfärbt, setzt man nun sofort Wasser hinzu, so entsteht eine farblose, gelbgrüne, fluoreszierende Lösung; wartet man aber einige Augenblicke länger, so färbt sich der Eisessig wieder gelb, und Wasser scheidet jetzt einen gelblichen, kristallinischen Körper aus, der von dem ursprünglichen verschieden ist. Alkalische Reduktionsmittel wirken ähnlich, und es war auch hierbei eine der Küpe entsprechende Regeneration der ursprünglichen Verbindung nicht bemerkbar. Wahrscheinlich bildet sich hiernach im ersten Stadium der Reaktion ein Benzylindoxyl, welches sich dann weiter verändert.

Indogenid des Paranitrobenzaldehydes.

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte, wässerige Lösung von Indoxyl mit einer Lösung von Paranitrobenzaldehyd in Eisessig, so scheidet sich ein roter Niederschlag ab, der zur Entfernung von beigemengtem Aldehyd wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann aus Aceton, in dem er leichter als in anderen Lösungsmitteln löslich ist,

umkristallisiert wurde. So erhalten, stellt das Indogenid rote Nädelchen vom Schmelzpunkt 273° dar, welche bei der Analyse mit der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_3$ übereinstimmende Zahlen gaben:

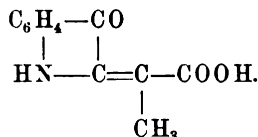
	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	67,66	67,42	67,45	Proz.
H	3,75	4,13	4,05	„

Indogenid der Brenztraubensäure.

Wird zu einer mit Brenztraubensäure vermischten wässerigen Lösung von Indoxyl konzentrierte Salzsäure gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit rot und scheidet nach kurzer Zeit dunkelrote Kristalle ab. Zur Reinigung wurde durch die Lösung der Substanz in Ammoniak längere Zeit ein Luftstrom geleitet und eine geringe Menge von dabei gebildetem Indigo abfiltriert. Verdünnte Salzsäure scheidet aus der so erhaltenen Lösung das Indogenid in roten Nadeln ab, welche bei 197° schmelzen. Die Analyse ergab folgende auf die Formel $C_{11}H_9NO_3$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	65,02	64,89	64,82	Proz.
H	4,43	4,67	4,77	„

Dieses Indogenid ist daher ebenso wie das des Bittermandelöls durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Indoxyl und Brenztraubensäure entstanden, wonach man seine Konstitution in folgender Weise ausdrücken kann:

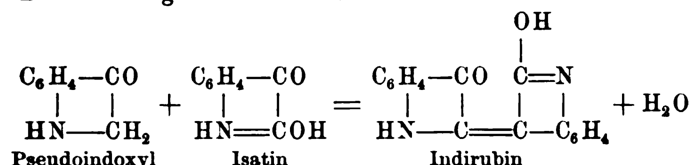


Der Körper löst sich leicht in Aceton und Alkohol und kristallisiert daraus in dunkelroten Kristallen, er ist eine starke Säure und löst sich mit braunroter Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien, mit blauer in Schwefelsäure. Von Ammoniak und Zinkstaub wird er reduziert unter Bildung einer farblosen Lösung, welche an der Luft gelb wird und auf Säurezusatz gelbe Flocken fallen läßt.

§ 3. Einwirkung von Isatin und Äthylpseudoisatin auf Indoxyl.

Die eben beschriebenen Reaktionen erinnern lebhaft an die Bildung von Indirubin beim Zusammenbringen von Indoxyl mit Isatin. Letzteres verhält sich in so vielen Beziehungen den Aldehyden ähnlich, daß man gewiß nicht fehl geht, wenn man seine Verbindung mit Indoxyl den

Indogeniden an die Seite stellt. Man erhält so für die Konstitution des Indirubins folgenden Ausdruck:



und es käme ihm demnach der Name Indogenid des Isatins zu.

β-Indogenid des Äthylpseudoisatins.

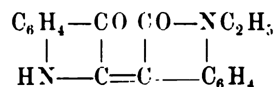
Das Äthylpseudoisatin gibt mit Indoxyl eine dem Indirubin sehr ähnliche Verbindung. Gießt man eine heiße, wässerige Lösung von Indoxyl in eine ebenfalls erhitzte und mit $^1/_4$ des Volumens konzentrierter Salzsäure vermischte Lösung des Äthylisatins, so färbt sich die Flüssigkeit sofort violett und scheidet braunrote Nadeln ab. Aus kochendem Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, umkristallisiert, wird die Substanz in Form kupferglänzender Nadeln erhalten, welche in Aceton ziemlich schwer, in Chloroform leichter löslich sind, bei 197 bis 198° schmelzen und sich bei höherer Temperatur in gelbroten Dämpfen verflüchtigen. Das Pulver ist violett, die Lösung in Chloroform ist in konzentriertem Zustande rot, in verdünntem rosa und zeigt dann einen breiten Streifen in der Mitte des Spektrums.

Die Substanz gibt mit Zinkstaub und Alkalien eine Küpe, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, die beim Erhitzen infolge der Bildung einer Sulfosäure in Violett umschlägt, kurz, sie verhält sich ganz ähnlich wie Indigo.

Ihre Zusammensetzung ist nach der Analyse: $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	74,48	74,34	74,25	Proz.
H	4,82	5,08	5,11	„

Was die Konstitution derselben betrifft, so könnte man zweifelhaft sein, welches von den beiden Carbonylen des Äthylpseudoisatins bei ihrer Bildung tätig ist. Da indessen bei der Reduktion des letzteren nur das dem Benzol zunächst stehende, dem Carbonyl des Isatins entsprechende in Wirkung tritt und ebenso auch bei der Reaktion mit Hydroxylamin, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß bei der Kondensation mit Indoxyl das Gleiche der Fall ist. Dem neuen Farbstoff würde daher der Name β-Indogenid des Äthylpseudoisatins zukommen und die Formel:



Die Richtigkeit dieser Formel scheint mir so gut wie bewiesen zu sein, dagegen muß noch ermittelt werden, ob das Indirubin nicht etwa auch eine entsprechende Zusammensetzung besitzt, was durch den Übergang der Lactim- in die Lactambindung leicht möglich wäre, und ebenso weshalb die Indogenide der Isatine eine Küpe geben, die der anderen Substanzen aber nicht.

§ 4. **Diäthylindigo.**

In der Einleitung zu dieser Abhandlung ist darauf hingewiesen worden, daß, nachdem die Stellung sämtlicher übrigen Atome im Indigo auf experimentellem Wege bestimmt war, es darauf ankam, dem einen Wasserstoffatom seinen Platz anzuweisen. Die Lösung dieses Problems bot große Schwierigkeiten dar, da es nicht gelang, Äthyl oder ein Säureradikal direkt in den Indigo einzuführen, indem bei darauf hinzielenden Versuchen der Farbstoff entweder gar nicht angegriffen oder in harzige Substanzen verwandelt wurde. Aus diesem Verhalten konnte man indessen nach den auf dem Indigogebiete gemachten Erfahrungen gar keinen Schluß ziehen, da viele Substanzen dieser Familie die Imidogruppe nachgewiesenermaßen enthalten, ohne daß ihre Gegenwart durch die gewöhnlichen Erkennungsmittel konstatiert werden könnte. Im Gegenteil machte der Umstand, daß bei dem Fortschreiten unserer Kenntnisse das Isatin die einzige Verbindung blieb, welche die Imidogruppe nicht enthält, es wahrscheinlich, daß auch der Indigo ein Imidokörper sei.

Ich bin daher bei den synthetischen Versuchen, welche zur Beantwortung dieser Frage angestellt wurden, von dieser Ansicht ausgegangen, und ich habe mich zunächst bemüht, das Äthyl- und das Benzylamidoacetophenon nach einer demnächst zu veröffentlichenden Methode in Äthyl- resp. Benzylindigo zu verwandeln. Als hierbei kein günstiges Resultat erzielt wurde, nahm ich meine Zuflucht zu den oben beschriebenen Derivaten des Pseudoisatins und gelangte endlich von diesem Ausgangspunkte zu einem Indigo, welcher Äthyl an Stickstoff gebunden enthält und dabei noch alle Eigenschaften des ursprünglichen Farbstoffes besitzt.

Der zweite Äther des Pseudoisatin-α-oxims kann nämlich durch schwache Reduktionsmittel in Diäthylindigo übergeführt werden, doch gehört diese Operation zu den unsichersten und schwierigsten in der ganzen Indigochemie. Die besten Resultate gab noch folgende Methode, wobei indessen zu bemerken ist, daß ohne nachweisbaren Grund bald eine gute, bald eine sehr schlechte Ausbeute erhalten wurde.

Der Äther wird in Alkohol gelöst und in einer wegen des notwendigen Luftabschlusses möglichst kleinen und sofort zu verstopfenden Flasche mit einem Überschuß von alkoholischem Ammoniumhydrosulfid zusammengebracht. Die anfangs intensiv gelbe Lösung wird nach

kurzer Zeit hellgelb. Bringt man sie nun mit Luft in Berührung, so färbt sie sich unter starker Erwärmung und Abscheidung von Schwefel rot, ohne eine Spur von Indigo zu bilden, leitet man dagegen — am besten nach halbstündigem Stehen — einen Kohlensäurestrom hindurch, so färbt sie sich dunkelgrün und scheidet Diäthylindigo ab. Das Hindurchleiten der Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann filtriert man das ausgeschiedene Gemenge von Schwefel, kohlensaurem Ammoniak und Diäthylindigo ab und läßt das mit Ammoniak versetzte Filtrat noch 24 Stunden an der Luft stehen, wobei sich eine weitere Menge des neuen Indigos in blauen Nadeln abscheidet. Dieselben werden zugleich mit dem vorhin erwähnten Niederschlage mit Wasser ausgewaschen, aus Alkohol umkristallisiert und nach Entfernung von beigemengtem Schwefel mittels Schwefelkohlenstoff noch einmal aus Alkohol umkristallisiert. Der Diäthylindigo wird so in schönen, verfilzten Nadeln von tiefblauer Farbe und schwachem Kupferglanz erhalten, welche beim Zerreiben ein rein blaues, auf Druck Kupferglanz annehmendes Pulver liefern.

Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den nach der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_2$ berechneten vollständig übereinstimmen.

I. 0,1613 g Substanz gaben 0,4439 g Kohlensäure und 0,0805 g Wasser.
II. 0,129 „ „ „ 0,3566 „ „ „ 0,0675 „ „

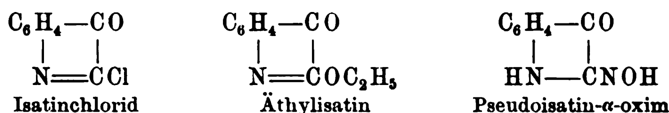
	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I	II	
C	75,47	75,35	75,38	Proz.
H	5,65	5,57	5,81	„

Der Diäthylindigo unterscheidet sich von dem gewöhnlichen sofort durch seine ziemlich leichte Löslichkeit in Alkohol. Aceton, Chloroform und Anilin. Äther und Schwefelkohlenstoff nehmen ihn schwieriger auf. Die Lösungen haben eine rein blaue Farbe und zeigen ein Absorptionsspektrum, welches dem des Indigos sehr ähnlich ist. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grünblauer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure schön blau wird. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich in purpurnen Dämpfen, welche sich zu dicken, blauen Prismen verdichten. Alkalien und Zinkstaub liefern damit eine Küpe, bei der Oxydation wird Äthylpseudoisatin gebildet. Letzterer Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß der Farbstoff mit Eisessig und salpetrigsaurem Natron zusammengebracht wurde. Der Indigo löst sich dabei mit gelbroter Farbe, welche offenbar von Äthylpseudoisatin herrührt, da das ätherische Extrakt, mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, ein in Äther lösliches Indophenin lieferte.

Diese Reaktion sowohl wie die Bildung aus dem Äthylpseudoisatin-α-äthyloxim durch ein schwaches Reduktionsmittel liefern den unwiderleglichen Beweis, daß in dem Diäthylindigo das Äthyl an Stickstoff gebunden ist.

Bei der Bildung des Diäthylindigos spielen die Äthylgruppen übrigens nur eine passive Rolle, da das nicht äthylierte Pseudoisatoxim, nach derselben Methode behandelt, Indigo liefert. Die Ausführung des Versuches gelingt am besten, wenn man in eine kochende Lösung der Substanz Schwefelammon eintröpfelt, nach kurzer Zeit findet dann eine reichliche Ausscheidung von Indigo und Indirubin statt.

Ferner ist hervorzuheben, daß zwei andere Körper, das Isatinchlorid und das Äthylisatin bei der Behandlung mit Schwefelammon ebenso Indigo liefern wie das Pseudoisatoxim, und daß die Indigobildung nur dann stattfindet, wenn die Reduktion eine gemäßigte ist. So liefern die Oxime z. B. keine Spur dieses Farbstoffes, wenn man sie mit Eisessig und Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt und die Lösung dann an der Luft stehen läßt. Offenbar liegt diesen drei Reaktionen etwas Gemeinschaftliches zugrunde, über das man indessen nach den vorliegenden Tatsachen nur Vermutungen äußern kann. Ich begnüge mich daher, die Formeln der drei Indigo liefernden Körper nebeneinander zu stellen:



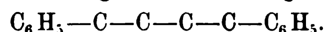
Isatinchlorid Äthylisatin Pseudoisatin-α-oxim

und darauf hinzuweisen, daß durch die Reduktion derselben Verbindungen entstehen können, welche durch Abspaltung von Salzsäure, Alkohol oder Hydroxylamin die freie Indogengruppe oder auch Indoxyl zu liefern imstande sind.

Die Konstitution des Indigos ergibt sich endlich aus folgenden Betrachtungen:

1. Der Indigo enthält die Imidogruppe.

2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus dem Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:



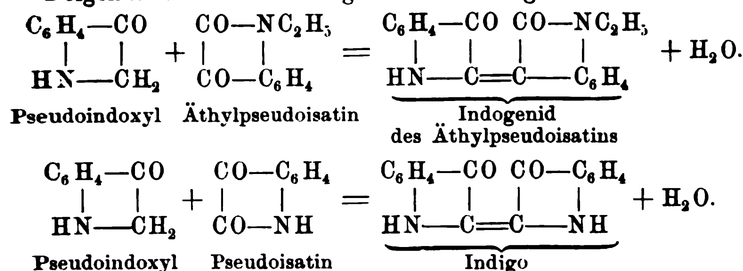
3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Äthylpseudoisatins unzweifelhaft.

5. Letzteres entsteht durch die Verbindung des α-Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem β-Kohlenstoffatom des Pseudoisatins.

Der Indigo muß demnach das α-Indogenid des Pseudoisatins sein, wenn auch die direkte Darstellung desselben aus Indoxyl und Isatin oder Äthylpseudoisatin wegen der Trägheit des in letzterem enthaltenen α-Sauerstoffatomes nicht ausführbar ist.

Folgende Zusammenstellung wird das Gesagte klar machen:



Man kann hiernach den Indigo als eine Doppelverbindung der zweiwertigen Gruppe $C_8H_5NO = \begin{array}{l} C_6H_4—CO \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ HN—C= \end{array}$ betrachten, die ich deshalb **Indogen** nennen will, während der Name „Indogenide" solche Substanzen bezeichnen soll, welche diese zweiwertige Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatomes in irgend einem Molekül enthalten.

Zur Erklärung der optischen Eigenschaften des Indigos genügt diese Annahme vollständig, da alle Indogenide, den Azofarbstoffen ähnlich, gelb bis blaurot gefärbt sind, und einige von ihnen blaue Salze liefern, deren Lösungen das Indigospektrum zeigen. Man braucht also nur die Hypothese zu machen, daß durch die Verbindung der Indogengruppe mit sich selbst ihre Wirkung auf das Licht so gesteigert wird, wie wir es am Indigo beobachten.

Herrn S. Oekonomides, welcher mich bei der Ausführung dieser Untersuchung auf das Eifrigste und Erfolgreichste unterstützt hat, sage ich schließlich meinen herzlichsten Dank.

---

159. Mit Viggo Drewsen: Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd.

(München; Ber. 16, 2205 [1883].)

Zur Ergänzung der in unserer früheren Veröffentlichung über die Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd [1]) enthaltenen nur flüchtigen Beschreibung der Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd teilen wir jetzt folgendes mit.

In der zitierten Abhandlung ist schon angegeben, daß man bei der Einwirkung von wenig Barytwasser auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aldehyd eine bei circa 120° schmelzende kristallisierte Verbindung erhält.

Zur Darstellung derselben lässt man in eine mit Eis gekühlte

---

[1]) Ber. 15, 2856.

Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd mit großer Vorsicht und unter Umrühren eine zweiprozentige Natronlauge tropfenweise einfließen, bis die alkalische Reaktion mindestens 5 Minuten bestehen bleibt. Hierauf gießt man die Flüssigkeit in eine Schale und verjagt den Aldehyd durch einen Luftstrom, trägt das Produkt, sobald es kristallinisch geworden, zum Absaugen der wässerigen Flüssigkeit auf einen Tonteller und kristallisiert schließlich aus reinem Äther um. Die Substanz wird so in Form ziemlich großer, farbloser, monokliner Prismen erhalten, welche Herr Professor Haushofer die Güte gehabt hat zu messen. In Alkohol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Beim Erwärmen erweicht sie bei 120° und schmilzt bei 125° unter Aufschäumen und Entwickelung von Aldehyddämpfen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche nicht auf den erwarteten Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd, sondern auf eine Verbindung desselben mit Aldehyd hinweisen.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_9H_9NO_4$	$C_9H_9NO_4 + C_2H_4O$	I	II	III	IV
C	55,38	55,23	55,37	55,03	54,93	55,06
H	4,61	5,43	5,4	6,14	5,88	5,7
N	7,17	5,85	—	—	—	6,2

Diese Annahme wird durch das Verhalten des Körpers beim Erhitzen bestätigt, indem dabei, wie oben angegeben, der Geruch nach Aldehyd auftritt. Da dasselbe in wässeriger Lösung schon bei 40 bis 50° stattfindet, wurde versucht, den Aldehyd durch Einleiten eines Luftstromes in eine auf die angegebene Temperatur erwärmte Lösung zu entfernen, um so zu dem freien Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd zu gelangen.

Nachdem der Geruch nach Aldehyd vollständig verschwunden war, konnte eine Substanz mit Äther extrahiert werden, welche andere Eigenschaften besitzt, als die ursprüngliche, bisher aber nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Beide Substanzen geben mit wässerigen Alkalien Indigo; die von Aldehyd befreite verbindet sich mit Bisulfitlösung, rötet fuchsinschweflige Säure und ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach der isolierte Milchsäurealdehyd, während die Aldehydverbindung diese Reaktionen nicht zeigt.

Letztere enthält den Aldehyd übrigens so locker gebunden, daß sie sich nicht nur gegen wässerige Alkalien, sondern auch gegen oxydierende und wasserentziehende Einflüsse ebenso verhält, wie man es nach Analogie des Milchsäureketons von dem isolierten Milchsäurealdehyd erwarten kann, indem nämlich in dem einen Fall die entsprechende Milchsäure, in dem anderen Nitrozimtaldehyd gebildet wird.

Orthonitro-β-phenylmilchsäure.

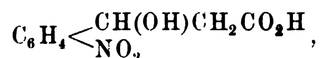
In der ersten Mitteilung ist angegeben, daß das Kondensationsprodukt durch Behandlung mit Silberoxyd in wässeriger Lösung in eine

Säure übergeführt wird. Zur Darstellung derselben wendet man indessen besser Alkohol als Lösungsmittel an. weil sich beim Kochen mit Wasser leichter Nitrozimtaldehyd bildet.

Man erwärmt eine Lösung des Kondensationsproduktes in verdünntem Alkohol auf dem Wasserbade mit einem Überschuß von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd so lange, bis eine herausgenommene Probe auf Alkalizusatz nicht mehr Indigo gibt. Nun kocht man mit Salzsäure auf, filtriert von dem gebildeten Chlorsilber ab und extrahiert mit Äther. Beim Verdunsten desselben bleibt eine Kristallmasse zurück. welche saure Eigenschaften besitzt.

Zur Reinigung wurde die Säure in das in schönen, konzentrisch gruppierten Nadeln kristallisierende Barytsalz verwandelt, und dies nach dem Umkristallisieren mit Salzsäure zersetzt. Das ätherische Extrakt liefert endlich nach dem Umkristallisieren aus Wasser die Säure in Form kurzer. gut ausgebildeter Prismen. welche Herr Prof. Haushofer gemessen hat.

Die Substanz schmilzt bei 126°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel der Orthonitro-β-phenylmilchsäure.



$$C_6H_4{<}^{CH(OH)CH_2CO_2H}_{NO_2},$$

übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	51,18	51,33 Proz.
H	4,73	4,53 „
N	6,63	6,73 „

Daß dieser Säure wirklich die angegebene Formel zukommt, geht nicht nur aus ihrer Entstehung bei der Oxydation des aldolartigen Kondensationsproduktes. sondern auch aus der Bildung von Orthonitrozimtsäure beim Erhitzen der Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° hervor. Ferner aus der Identität dieser Säure mit einer Milchsäure, welche Herr Einhorn aus dem Additionsprodukt von Bromwasserstoff zu Orthonitrozimtsäure erhalten. in einer gleichzeitig erscheinenden Publikation ausführlich beschrieben und mit unserer Säure verglichen hat.

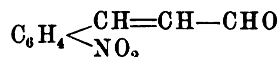
Schließlich sei noch erwähnt. daß die Säure beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Flüssigkeit liefert unter Bildung eines Farbstoffes. der Indoin zu sein scheint.

Orthonitrozimtaldehyd.

Zur Darstellung dieses Aldehydes wird das Kondensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Natronlauge nicht mehr Indigo liefert. was nach $^3/_4$ bis 1 Stunde der Fall ist.

Die heiße. wässerige Lösung des nach dem Verdampfen des An-

hydrids erhaltenen Produktes setzt nach der Behandlung mit Tierkohle beim Erkalten eine reichliche Menge farbloser Nadeln ab, welche zur Reinigung noch einmal aus Äther umkristallisiert wurden. Die Substanz schmilzt bei 127°, löst sich leicht in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	61,01	60,68	Proz.
H	3,95	4,35	„

Der Körper besitzt alle Eigenschaften eines Aldehydes, gibt mit saurem, schwefligsaurem Natron eine schön kristallisierende Verbindung, wirkt auf fuchsinschweflige Säure ein, reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von Orthonitrozimtsäure und ist also unzweifelhaft der Aldehyd dieser Säure, was noch weiter dadurch bestätigt wird, daß er bei der Reduktion mit Leichtigkeit Chinolin gibt.

Aus dem Obigen ergibt sich, daß die Kondensation des Orthonitrobenzaldehydes mit Aldehyd in demselben Sinne stattfindet, wie die mit Aceton unter Bildung des Orthonitro-β-phenylmilchsäurealdehydes, $C_6H_4 < {CH(OH)CH_2COH \atop NO_2}$, welcher indessen dabei eine lockere Verbindung mit Acetaldehyd eingeht.

---

170. Mit Friedrich Bloem: Über die Bildung von Indigo aus Orthoamidoacetophenon.

(München; Ber. 17, 963 [1884].)

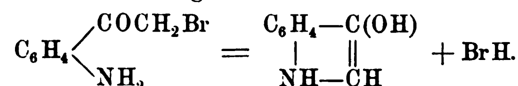
Die im folgenden beschriebene Bildung von Indigo[1]) aus dem in der Seitenkette gebromten Orthoamidoacetophenon ist von uns im Mai des Jahres 1882 bei Gelegenheit einer eingehenderen Untersuchung dieses Körpers[2]) aufgefunden worden. Kurze Zeit darauf erhielt Gevekoht[3]) den Farbstoff durch Einwirkung von Schwefelammon auf das in der Seitenkette bromierte Orthonitroacetophenon.

Beide Verfahren beruhen wahrscheinlich im wesentlichen auf demselben Vorgange, da bei der Gevekohtschen Methode anzunehmen ist, daß das Schwefelammon zunächst in der Seitenkette bromiertes Amidoacetophenon erzeugt, welches bei unseren Versuchen den Ausgangspunkt bildet.

---

[1]) Vgl. D. P. 21592 vom 12. August 1882. — [2]) Ber. 15, 2153. — [3]) Lieb. Ann. 221, 330 und D. P. 23785 vom 13. Januar 1883, Zusatzpatent zu obigem Patent.

Die Darstellung des Indigos aus dem Amidoacetophenon ist insofern von Interesse, weil dadurch zum erstenmal der Übergang von einem Amidokörper zum Farbstoff bewerkstelligt worden ist. Dieser Übergang beruht auf der intermediären Bildung von Indoxyl, wodurch zugleich ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Annahme beigebracht wird, daß das Hydroxyl in dem Indoxyl an das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom gebunden ist:



Für die Frage nach der Konstitution des Indigos, welche übrigens inzwischen durch die letzte Untersuchung von Baeyer[1]) vollständig aufgeklärt worden ist, liefert diese Indigobildung indessen keinen Beitrag, und ebenso fehlt ihr, wenigstens bis jetzt, eine technische Bedeutung.

Darstellung des Acetylorthoamidoacetophenons.

Die Darstellung dieser Substanz geschah nach der l. c. gegebenen Vorschrift. Das als Ausgangsmaterial dienende Orthonitrophenylacetylen war mit der Paraverbindung verunreinigt, konnte aber leicht durch Umkristallisieren aus Weingeist von der Beimengung befreit werden, da die ersten Fraktionen die ganze Menge des Paranitroacetylens enthielten. Zur Darstellung des Orthoamidoacetylens wurden je 20 g der fein gepulverten Nitroverbindung mit 60 g Zinkstaub, 40 ccm Ammoniak und 30 ccm Wasser zusammengebracht und tüchtig umgeschüttelt, bis alle festen Teile verschwunden waren. Die dabei auftretende Erwärmung wird durch Abkühlen so reguliert, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Die Amidoverbindung wird darauf mit Dampf übergetrieben und aus dem Destillat mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Amidophenylacetylen zwar in reinem Zustande, es muß aber möglichst bald weiter verarbeitet werden, da es sich bei längerem Aufbewahren verändert. Zur Überführung in das Orthoamidoacetophenon werden 50 g des Amidoacetylens mittels eines Tropftrichters langsam in ein Gemenge von 200 ccm Wasser und 600 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure unter stetem Umrühren eingetragen, wobei zunächst die Ausscheidung von Kristallen des schwefelsauren Salzes der ursprünglichen Base stattfindet, welche aber bald wieder in Lösung gehen. Ist alles eingetragen, so läßt man die Flüssigkeit noch etwa eine halbe Stunde stehen, bis kein Acetylen mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist, was sich leicht an einer herausgenommenen Probe mittels ammoniakalischer Kupferchlorürlösung konstatieren läßt. Die Flüssigkeit wird darauf auf Eis gegossen, mit Soda neutralisiert und im Dampfstrom

[1]) Ber. 16, 2188.

destilliert, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Die Ausbeute an Orthoamidoacetophenon beträgt etwa 50 bis 60 Proz. der berechneten Menge. Das so gewonnene Amidoacetophenon wird zur Darstellung von Indigo zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Behandelt man dieses schon l. c. beschriebene Acetylderivat in geeigneter Weise mit Brom, so wird ein in der Seitenkette substituiertes Acetylamidoacetophenon gebildet, welches beim Kochen mit Kali Indigo liefert. Da bei der Bromierung das Brom aber auch in den Kern eintreten kann, so entsteht bei dieser Reaktion zugleich Bromindigo.

Einwirkung von Brom auf Acetylamidoacetophenon.

Das Brom kann bei der Einwirkung auf Acetylamidoacetophenon entweder in den Kern oder in die Seitenkette eintreten, ersteres findet statt, wenn man in wässeriger oder Eisessiglösung operiert, letzteres, wenn man das Brom trocken oder bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure in Anwendung bringt. Selbstverständlich liefert nur das in der Seitenkette bromierte Produkt Indigo.

Das Esobromacetylorthoamidoacetophenon[1])

wird am besten durch Zusatz der nötigen Menge Brom zu einer Eisessiglösung von Acetylorthoamidoacetophenon erhalten. Gießt man die Lösung in Wasser, so scheidet sich die neue Verbindung in feinen Nadeln aus, welche durch Zusatz von schwefliger Säure von überschüssigem Brom befreit, gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert werden. Die Analyse ergab 30,66 Br, die Formel $C_{10}H_{10}BrNO_2$ verlangt 31,2 Proz. Die so erhaltene Substanz bildet feine, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 160°, löst sich leicht in heißem, schwerer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Wasser. Bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Permanganat in der Wärme liefert sie einen roten Körper, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 250° zeigte und sich ganz wie Monobromisatin verhielt (Schmp. 255° nach Baeyer und Oekonomides[2]). Sie enthält das Brom also im Benzolkern: $C_6H_3Br<\begin{matrix}COCH_3\\NHCOCH_3\end{matrix}$ und zwar in der Parastellung zur Amidogruppe, d. h. sie ist ein m-Brom-o-acetylamidoacetophenon.

ω-Dibrom-m-brom-o-acetylamidoacetophenon,



$$C_6H_3Br<\begin{matrix}COCHBr_2\\NHCOCH_3\end{matrix}.$$

Während Acetophenon von Brom hauptsächlich in der Seitenk... angegriffen wird, liefert das Acetylamidoderivat, wie aus obigem h...

[1]) In bezug auf die Nomenklatur vgl. Baeyer: „Zur Nomenklatur ...“ Ber. 17, 960. — [2]) Ber. 15, 2098.

vorgeht, bei Gegenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromiertes Produkt. Nimmt man dagegen die Bromierung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung vor oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt des Broms an beiden Stellen statt. Das in der Seitenkette bromierte Acetylamidoacetophenon liefert beim Kochen mit Kalilauge Indigo, bzw. Bromindigo, und bietet hierdurch ein bequemes Mittel dar, den Gang der Bromierung zu verfolgen. Dieselbe findet in der Chloroformlösung in bezug auf die Seitenkette nur in geringem Grade statt, reichlicher in der Schwefelkohlenstoff- oder in der Schwefelsäurelösung und am reichlichsten bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf die trockene Substanz. Bei der vollständigen Bromierung tritt ein Atom Brom in den Kern und zwei in die Seitenkette, führt man die Reaktion dagegen nicht zu Ende, so erhält man ein Gemisch verschiedener Substitutionsprodukte, die sich nur sehr schwierig voneinander trennen lassen. Dies ist auch leicht begreiflich, wenn man bedenkt, daß nicht weniger als fünf verschiedene Körper entstehen können, von denen einer — der nur im Kern bromierte — keinen Indigo liefert, während zwei Indigo und zwei Bromindigo geben. Im Anfang der Operation tritt das Brom besonders bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel wesentlich in die Seitenkette ein, wie man daraus sehen kann, daß das Produkt Indigo liefert, bald deutet aber das Auftreten von Bromindigo die beginnende Substitution im Kern an.

Genauer untersucht wurde aus den eben angegebenen Gründen nur das Tribromderivat, welches sich leicht in folgender Weise darstellen läßt. Die Acetylverbindung wird unter Zusatz von etwas Jod fünf Tage der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Die Masse verflüssigt sich hierbei anfangs unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff, dessen Entweichen man durch zeitweiliges Umrühren erleichtert, und erstarrt schließlich zu einer kristallinischen Masse, welche nach Beendigung der Einwirkung mit schwefliger Säure zerrieben wird. Das so erhaltene körnige, schwach gelbliche Pulver ist in Alkohol sehr schwer, in Chloroform leicht löslich, und wird zur Reinigung am besten in letzterem aufgelöst und durch Alkohol ausgefällt, wobei es sich in Form schwach gelblicher Kristallkörner ausscheidet. Die Ausbeute ist quantitativ, indem 10 g Substanz 23 g Bromprodukt lieferten Beim Erhitzen bräunt sich dasselbe bei 180° und schmilzt ungefähr bei 185° unter Schwärzung und Ausstoßung von Bromwasserstoffsäuredämpfen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_8Br_3NO_2$	Gefunden I	II	III	IV	V	
C	28,98	28,9	29,4	28,6	28,79	—	Proz.
H	1,93	2,71	3,0	3,3	2,12	—	„
Br	57,97	58,24	—	—	57,62	57,54	„

Bei der Oxydation mit Permanganat gibt die Substanz Monobromisatin, es kommt ihr daher folgende Formel zu:



$$C_6H_3Br<\begin{matrix}COCHBr_2\\NHCOCH_3\end{matrix}.$$

ω-Dibrom-m-brom-o-amidoacetophenon.

Da Kalilauge und Salzsäure die eben beschriebene Verbindung in anderer Weise zersetzen, wird die Abspaltung der Acetylgruppe am zweckmäßigsten mit Bromwasserstoffsäure und zwar in folgender Weise bewerkstelligt:

5 g Tribromacetylamidoacetophenon werden mit 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 ccm Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 125° bis zur vollständigen Lösung am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit in Wasser gegossen. wobei sich die neue Substanz in feinen, verfilzten, orangegelben Nadeln ausscheidet, welche zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 140 bis 145° und verkohlt bei weiterem Erhitzen vollständig, während die weiter unten zu beschreibende Chlorverbindung sublimiert, ist in Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_8H_6Br_3NO$	Gefunden
Br	64,94	64,51 Proz.

Behandelt man die Substanz mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung fast vollständig und man erhält die ursprüngliche Acetylverbindung zurück. Die Formel der ersteren ist daher folgende:



$$C_6H_3Br<\begin{matrix}COCHBr_2\\NH_2\end{matrix}.$$

ω-Dichlor-m-brom-o-amidoacetophenon.

Auffallenderweise bewirkt Salzsäure die Substitution des in der Seitenkette enthaltenen Broms durch Chlor. Kocht man die dreifach bromierte Acetylverbindung mit konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler, bis alles in Lösung gegangen, so färbt sich die Flüssigkeit gelbrot und scheidet auf Zusatz von Wasser feine, verfilzte, orangegelbe Nädelchen aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, in Form glänzender, hell orangegelber Nadeln oder bei langsamem Verdunsten der Lösung in bis 2 cm langen, sehr dünnen, flachen Prismen von prächtigem Glanze erhalten werden.

Die Substanz ist schwach basisch, ihre Salze werden durch Wasser zersetzt. Sie schmilzt bei 110 bis 120° und sublimiert bei höherer Temperatur zum größten Teil unzersetzt in Nadeln. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht, in Wasser schwer löslich. Die

Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Wasser ein in schönen, glänzenden Blättchen kristallisierendes Produkt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_8H_6BrCl_2NO$	Gefunden
C	33,92	34,04 Proz.
H	2,12	2,58 „

Die Konstitution des Körpers wird daher durch folgende Formel ausgedrückt:



$$C_6H_3Br<\begin{matrix}COCHCl_2\\NH_2\end{matrix}.$$

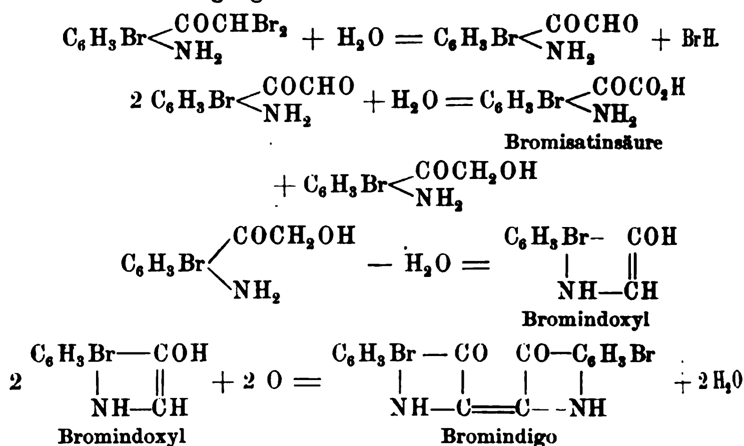
Bildung von Indigo aus den Exobrom- und Exochlor-o-amidoacetophenonen und ihren Derivaten.

Im ersten Teile dieser Mitteilung ist schon angegeben worden, daß man bei der Behandlung der gebromten Acetylamidoacetophenone mit Alkalien, je nachdem das Brom auch in den Kern eingetreten ist oder nicht, Bromindigo oder Indigo erhält. Genauer wurde diese Reaktion indessen nur beim Tribromderivat studiert, da die niedriger gebromten Produkte nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnten.

Kocht man das ω-Dibrom-m-brom-o-acetylamidoacetophenon mit verdünnter Natronlauge, so löst es sich darin mit bräunlich gelber Farbe auf. Nach dem Abkühlen scheidet sich beim Umschütteln mit Luft Bromindigo in feinen Nadeln ab, welcher sich durch seine Unlöslichkeit in Chloroform leicht vom Indigo unterscheiden läßt. Die niedriger gebromten Substitutionsprodukte desselben Körpers liefern unter denselben Erscheinungen Indigo oder ein Gemenge desselben mit Bromindigo. Dabei ist die Anwesenheit der Acetylgruppe ohne Bedeutung, indem die nicht acetylierte Verbindung sich ganz ebenso verhält.

Säuert man die durch Kochen des Tribromproduktes mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit nach der Abscheidung des Bromindigo an, so läßt sich derselben mittels Äther Bromisatin entziehen. Versetzt man die Flüssigkeit dagegen vor der Farbstoffbildung mit einer Säure, so fällt Bromindirubin aus. Diese Erscheinungen lassen sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß die durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit isatinsaures Natron und Indoxyl enthält, oder vielmehr die Bromsubstitutionsprodukte derselben. Läßt man Luft zu der alkalischen Flüssigkeit hinzutreten, so bildet sich aus dem Bromindoxyl Bromindigo, setzt man dagegen eine Säure hinzu, so wirkt das freigewordene Bromisatin auf das Bromindoxyl ein oder erzeugt damit Bromindirubin. Die gleichzeitige Entstehung von Bromisatin und Bromindoxyl ist ebenso leicht zu verstehen, da durch Ersatz der beiden Bromatome in der Seitenkette zunächst ein aldehydartiger Körper entstehen kann, welcher in der alkalischen Lösung Veranlassung zur Bildung einer Säure — der Isatinsäure — und eines Alkohols gibt, welcher durch Wasserverlust in Indoxyl übergehen kann. Da die Acetylgruppe

bei der Reaktion keine Rolle spielt, kann man die bei der Indigobildung stattfindenden Vorgänge vielleicht so formulieren:



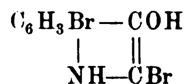
$$C_6H_3Br{<}{}^{COCHBr_2}_{NH_2} + H_2O = C_6H_3Br{<}{}^{COCHO}_{NH_2} + BrH$$

$$2\,C_6H_3Br{<}{}^{COCHO}_{NH_2} + H_2O = \underset{\text{Bromisatinsäure}}{C_6H_3Br{<}{}^{COCO_2H}_{NH_2}} + C_6H_3Br{<}{}^{COCH_2OH}_{NH_2}$$

$$C_6H_3Br{<}{}^{COCH_2OH}_{NH_2} - H_2O = \underset{\text{Bromindoxyl}}{C_6H_3Br{-}COH \;|\; NH{-}CH}$$

$$2\,\underset{\text{Bromindoxyl}}{C_6H_3Br{-}COH \;|\; NH{-}CH} + 2\,O = \underset{\text{Bromindigo}}{C_6H_3Br{-}CO\;\;CO{-}C_6H_3Br \;|\; NH{-}C{=}C{-}NH} + 2\,H_2O$$

Der Analogie nach kann man ferner annehmen, daß das ω-Monobromderivat beim Kochen mit Kali bloß Indoxyl und kein Isatin liefert. Mit dieser Auffassung stimmt das Verhalten des ω-Dibromproduktes beim Kochen mit Sodalösung vollständig überein, da dabei neben Bromindigo auch Bromindirubin gebildet wird. Die Ausbeute an Bromindigo ist bei der Anwendung von kohlensaurem Natron größer, Ätznatron lieferte bei einem Versuche 3,2 Proz., Soda dagegen 10,8 Proz. Indigo nach Entfernung des Indirubins mittels Alkohol. Alkoholisches Kali wirkt schon in der Kälte auf das Tribromacetylamidoacetophenon ein. Fügt man dieses Reagens zu dem mit Alkohol übergossenen Bromkörper hinzu, bis sich alles gelöst hat, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Bromkalium gelbrot. Wasser bewirkt in der so erhaltenen Lösung keine Fällung, auf Salzsäurezusatz scheidet sich jedoch ein Öl aus, welches leicht veränderlich ist und beim Kochen mit Salzsäure ein Gemenge von gebromtem Indigo und Indirubin liefert, mit Natronlauge dagegen nicht. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, daß das Öl ein gebromtes Indoxyl von folgender Konstitution ist:



$$C_6H_3Br{-}COH \;|\; NH{-}CBr$$

weitere Beweise dafür können wir aber nicht beibringen.

Endlich sei noch bemerkt, daß das ω-Dichlor-m-brom-o-amidoacetophenon sich genau ebenso verhält, wie das entsprechende Bromprodukt.

Herrn L. Lehmann, der uns bei der Bearbeitung dieses Kapitels auf das erfolgreichste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

171. Über einige Derivate des Orthoamidoacetophenons.

(München; Ber. **17**, 970 [1884].)

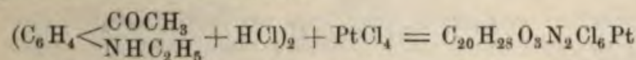
Bevor es gelungen war, durch Überführung des Äthylpseudoisatins in Diäthylindigo den Nachweis zu führen, daß der Indigo die Imidogruppe enthält[1]), habe ich mehrere Versuche angestellt, um aus Äthyl- und Benzylamidoacetophenon nach der Methode von Baeyer und Bloem Diäthyl- und Dibenzylindigo darzustellen.

Wenn dies nun auch nicht geglückt ist, so wurden doch im Laufe der Untersuchung einige neue Derivate des Amidoacetophenons aufgefunden, welche ich im folgenden kurz beschreiben will.

o-Äthylamidoacetophenon.

Die Äthylierung des Amidoacetophenons bietet einige Schwierigkeiten dar, da dabei leicht Verharzung eintritt. Am besten bewährte sich folgende Methode:

16 g Amidoacetophenon und 32 g Bromäthyl werden in einem zugeschmolzenen Rohr 20 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das aus einer roten, mit Nadeln durchsetzten Masse bestehende Produkt wird dann nach Entfernung des überschüssigen Bromäthyls in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Soda versetzt und im Dampfstrom destilliert. Hierbei geht das gebildete Äthylamidoacetophenon als ein Öl über, welches wegen seiner Löslichkeit in Wasser mit Äther extrahiert und dann zur Reinigung in die Nitrosoverbindung übergeführt wird. Die in verdünnter Salzsäure gelöste Base scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit letztere in Form eines Öles ab, welches durch Behandeln mit Zinnchlorür leicht in Äthylamidoacetophenon verwandelt werden kann. Diese Substanz wird so als ein gelbliches Öl von charakteristischem, aber ganz von dem des Amidoacetophenons verschiedenem Geruch erhalten, welches ein aus Alkohol in goldgelben Blättchen kristallisierendes Chloroplatinat liefert. Die Formel



$$(C_6H_4<^{COCH_3}_{NHC_2H_5} + HCl)_2 + PtCl_4 = C_{20}H_{28}O_3N_2Cl_6Pt$$

verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26,66	26,47 Proz.

Die Acetylverbindung, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Beim Verweilen in Bromdämpfen nimmt sie Brom in der Seitenkette auf, wenigstens wurde bei der Behandlung des Produktes mit alkoholischem Kali das Auftreten von Bromkalium beobachtet, indessen gelang es nicht,

---

[1]) Ber. **16**, 2188.

daraus Indigo darzustellen. Ebensowenig lieferte die mit Brom behandelte Nitrosoverbindung diesen Farbstoff.

o-Benzylamidoacetophenon.

Erhitzt man ein Gemenge von 2 Tln. Amidoacetophenon mit 1 Tl. Benzylchlorid drei Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine kristallinische Masse, welche zur Reinigung in konzentrierter Salzsäure gelöst und dann durch Wasser gefällt wurde. Nach dem Umkristallisieren, zuerst aus Alkohol, dann aus mit Ligroin versetztem Äther, erhält man das Benzylamidoacetophenon in Form wohlausgebildeter, großer Prismen von gelblicher Farbe, welche bei 79 bis 81° schmelzen und in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol und Äther leicht und in Ligroin schwer löslich sind. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

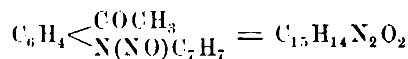
	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80,0	79,85 Proz.
H	6,66	6,9 „

Der Körper ist eine schwache Base, welche aus ihrer Lösung in Säuren schon durch Wasser ausgefällt wird.

o-Nitrosobenzylamidoacetophenon.

Versetzt man eine bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnte Lösung des Benzylamidoacetophenons in konzentrierter Schwefelsäure nach dem Abkühlen mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit, so scheidet sich ein Öl ab, welches nach mehrstündigem Stehen kristallisiert. Zur Reinigung wurde die Substanz in ätherischer Lösung mit Tierkohle behandelt und die Flüssigkeit nach Zusatz von Ligroin zum Verdunsten hingestellt.

Das Nitrosobenzylamidoacetophenon scheidet sich hierbei in langen, farblosen, bei 54 bis 55° schmelzenden Nadeln ab, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die nicht nitrosierte Substanz. Die Formel



$$C_6H_4<^{COCH_3}_{N(NO)C_7H_7} = C_{15}H_{14}N_2O_2$$

verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	70,86	70,45 Proz.
H	5,51	5,87 „

Die Darstellung von Benzylindigo durch Bromierung des Benzylamidoacetophenons gelang nicht. Dagegen konnte aus dem Nitrosoderivat desselben durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure ein Gemenge von indigoähnlichen Farbstoffen erhalten werden, welches wegen seiner teilweisen Löslichkeit in Alkohol wahrscheinlich aus Indigo und Benzylindigo besteht. Die Isolierung des letzteren war indessen trotz aller Bemühungen unmöglich.

Bringt man Nitrosobenzylamidoacetophenon mit dem zehnfachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure zusammen, so löst es sich unter Gasentwickelung mit orangegelber Farbe, die schnell hellgelb wird. Erhitzt man nun die Flüssigkeit 30 Sekunden im Wasserbade, so wird sie dunkelrot und endlich blaugrün. Wird in diesem Moment kalte verdünnte Schwefelsäure in reichlicher Menge zugesetzt, so scheiden sich blaue Flocken ab, die durch Waschen mit heißem Wasser von Sulfosäuren befreit werden.

Der Rückstand löst sich zum Teil in Alkohol, nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt aber eine schmierige Masse, aus der nichts isoliert werden konnte.

Der nach dem Waschen mit Alkohol auf dem Filter zurückbleibende Teil wurde mit heißem Aceton und Chloroform extrahiert, wobei sich aus der Flüssigkeit eine dunkelblaue, amorphe Masse ausschied. die dem Verhalten und der Analyse nach wahrscheinlich größtenteils aus gewöhnlichem Indigo bestand.

	Gefunden		Berechnet	
	I	II	für Indigo	für Benzylindigo
C	75,97	75,88	73,28	81,44 Proz.
H	4,75	4,78	3,81	4,97 „

Die Bildung von Indigo erklärt sich durch die Abspaltung der Benzylgruppe. da bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrosoverbindung ein sehr starker Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

---

173. Carl Forrer: Über das Indirubin.

(München; Ber. **17**, 975 [1884].)

Das Indirubin (Indigpurpurin) ist von Herrn Prof. Baeyer synthetisch aus Isatin und Indoxyl dargestellt[1]), bisher aber nur oberflächlich untersucht worden. Ich habe daher auf seine Veranlassung diese Lücke in unseren Kenntnissen durch ein eingehenderes Studium dieses Farbstoffes auszufüllen gesucht, bin aber leider durch eine Veränderung in meiner Lebensstellung verhindert worden, vorliegende, schon im Sommer 1882 ausgeführte Arbeit in beabsichtigter Weise zu Ende zu führen.

Das Indirubin liefert bei der Oxydation, ebenso wie der Indigo, Isatin. ich habe daher hauptsächlich die Einwirkung reduzierender Mittel studiert.

Darstellung von Isatin.

Die Darstellung von Isatin aus Orthonitrophenylpropiolsäure nach Baeyer[2]) gibt nur dann ein gutes Resultat. wenn die Säure ganz rein ist. Da nun bei der Reinigung des käuflichen Produktes — durch Um-

---

[1]) Ber. **14**, 1745. — [2]) Ber. **13**, 2259.

kristallisieren des Äthyläthers und Verseifung — viel verloren geht, ist es vorteilhafter, die alte Methode anzuwenden, welche mir bei Einhaltung folgender Bedingungen bis zu 25 Proz. Ausbeute geliefert hat.

Je 100 g fein geriebener natürlicher Indigo werden in 300 g kochendem Wasser gut verteilt und dann auf einmal mit 70 g Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,35 versetzt. Man läßt nun noch zwei Minuten kochen, gießt dann 2 l kochendes Wasser darauf und erhält die Flüssigkeit fünf Minuten im Sieden. Der nach dem Abfiltrieren bleibende Rückstand wird noch mehrmals ausgekocht und das nach dem Eindampfen der vereinigten Laugen auskristallisierte Isatin nach Hofmanns Vorschrift gereinigt.

Darstellung von Indoxylsäure.

Die Darstellung dieser Säure geschah ganz nach Baeyers Vorschrift, indem Indoxylsäureäther langsam in die vierfache Menge von mit wenig Wasser versetztem Natronhydrat bei 175 bis 180° eingetragen wurde. Zur Abscheidung der Säure aus dem so gewonnenen Natronsalz empfiehlt es sich, die Schmelze während des Abkühlens mit Wasser bis zur Konsistenz eines dünnen Breies zu versetzen und diesen dann in einen großen Überschuß von stark abgekühlter, verdünnter Schwefelsäure einzutragen, wobei sich die Indoxylsäure als ein weißes Pulver abscheidet, welches durch Colieren und Waschen mit viel kaltem Wasser zu reinigen ist.

Indirubin.

Die Darstellung von Indirubin wurde nach Baeyers Methode in folgender Weise ausgeführt: Die aus 1 Tl. Indoxylsäureäther erhaltene Indoxylsäure wurde durch kurzes Aufkochen in 100 Tln. Wasser in eine Indoxyllösung verwandelt und diese, zur Entfernung geringer Mengen von Indigo und von harzartigen Substanzen, direkt in eine Lösung von $^3/_4$ Tln. Isatin in der 200 fachen Menge kochendheißen Wassers hineinfiltriert. Unter Umrühren wird dann nach beendigter Filtration etwas Sodalösung zugesetzt und der in rotbraunen, aus feinen Nädelchen bestehenden Flocken abgeschiedene Farbstoff abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug circa 78 Proz. der theoretischen Menge von dem Indoxylsäureäther, d. h. ungefähr das gleiche Gewicht.

Das so erhaltene Indirubin bildet nach dem Trocknen ein leichtes, braunrotes Pulver, welches beim Reiben elektrisch wird und grünen Metallglanz annimmt. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist es mit purpurvioletter Farbe ziemlich, in Eisessig und Essigsäureanhydrid leichter löslich. In der Kälte löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure langsam mit grauschwarzer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure violett wird. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit scheidet Kochsalz dunkelviolette Flocken ab. Aus Alkohol kann es umkristallisiert werden.

Reduktion des Indirubins.

Baeyer hat beobachtet, daß Indigblau auch bei längerem Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub nicht weiter als bis zu Indigweiß reduziert wird. Kocht man jedoch den Farbstoff mit Zinkstaub und Essigsäure, so geht das zuerst gebildete Indigweiß in ein amorphes, farbloses Reduktionsprodukt über, welches durch Salzsäure in eine gelbe, leicht veränderliche und ebenfalls amorphe Substanz übergeführt wird, identisch mit der durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure erhaltenen, welche er schon vor langer Zeit zur Darstellung von Indol benutzt hat[1]).

Das Indirubin verhält sich nun gegen alkalische Reduktionsmittel — z. B. Natronlauge und Zinkstaub — genau wie Indigo, ganz verschieden aber gegen saure.

Kocht man diesen Farbstoff nämlich mit Eisessig und Zinkstaub, so wird zwar zunächst auch Indirubinweiß gebildet, das an der Luft in Berührung mit Alkalien sofort wieder in Indirubin übergeht, setzt man die Reduktion dagegen länger fort, so wird ein kristallisierendes, an der Luft farblos bleibendes und gegen Salzsäure beständiges Produkt erzeugt, welches ich Indileucin nennen will.

Indileucin.

Kocht man Indirubin mit Eisessig und Zinkstaub, so entfärbt sich die Flüssigkeit schnell, nimmt aber auf Zusatz von Wasser und Alkali infolge der Rückbildung von Indirubin wieder eine rote Farbe an. Bei weiterem Fortschreiten der Reduktion geht die durch Alkali hervorgebrachte Farbe durch Violett in Blau, dann wieder in Rot über und verschwindet am Ende der Operation fast gänzlich. In dem Momente, wo die Flüssigkeit sich mit Alkali blau färbt, findet sich in dem dadurch hervorgerufenen Niederschlag eine nicht unbedeutende Menge von Indigo, dessen Bildung offenbar einer Spaltung des Indirubinmoleküls in Indoxyl und ein Reduktionsprodukt des Isatins zuzuschreiben ist. Daß bei der Reduktion des Farbstoffs derartige Spaltungen stattfinden, geht auch aus der gleichzeitigen Bildung von Indol hervor, welches bei der Destillation der Reaktionsmasse mit Wasserdampf nachgewiesen werden kann. Übrigens liefert auch Indigo bei längerer Berührung mit einem aus Zink und Schwefelsäure bestehenden Wasserstoffentwickelungsgemisch Spuren von Indol, wie Baeyer schon vor langer Zeit beobachtet hat. Ein Zusatz von Salzsäure beschleunigt die Reduktion, ohne die Natur des Endproduktes zu verändern. Es wurde daher folgendermaßen verfahren:

In ein gelinde kochendes Gemisch von 10 g Indirubin und 150 g Eisessig wurden während einer Stunde 100 g Zinkstaub eingetragen. Um die Reduktion vollständig zu Ende zu führen, war es dann noch

[1]) Ber. 1, 17.

nötig, bei fortwährendem Kochen während sechs Stunden von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure und Zinkstaub hinzuzusetzen, so daß eine lebhafte Wasserstoffentwickelung unterhalten wurde. Nach dem Erkalten hatte sich eine feste Masse abgeschieden, welche nach dem Entfernen der Flüssigkeit mit kochendem und mit etwas Salzsäure versetztem Sprit ausgezogen wurde. Die Substanz schied sich nach dem Erkalten fast vollständig aus und war nach einmaligem Umkristallisieren aus angesäuertem Sprit vollständig zinkfrei. Die ursprüngliche Flüssigkeit und die alkoholischen Mutterlaugen enthalten viel harzartige Produkte, die Ausbeute an Indileucin betrug höchstens 37 Proz. Die Resultate der Analyse stehen in der Mitte zwischen den für die Formel $C_{16}H_{12}N_2O$ und $C_{16}H_{14}N_2O$ geforderten Zahlen. Die Zusammensetzung der weiter unten beschriebenen Derivate zeigt aber, daß die erstere Formel wahrscheinlich die richtige ist.

	Berechnet für		Gefunden				
	$C_{16}H_{12}N_2O$	$C_{16}H_{14}N_2O$	I	II	III	IV	
C	77,4	76,8	76,9	76,8	77,1	—	Proz.
H	4,8	5,6	5,5	5,5	5,3	—	„
N	11,3	11,2	—	—	—	11,3	„

Das Indileucin kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nädelchen, fängt oberhalb 220° an sich zu bräunen, sintert langsam zusammen und ist bei 260° vollständig zersetzt. Es ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol schwer, etwas leichter in Aceton und ziemlich leicht in Eisessig löslich. In konzentrierter Schwefelsäure ist es löslich, wird aber durch Wasser nicht wieder ausgefällt. Läßt man Bromdämpfe zu einer Eisessiglösung treten, so färbt sich die Flüssigkeit erst blau, dann grün und endlich braun. Dabei werden kristallinische Produkte gebildet, die nicht untersucht wurden. Vermischt man die Lösungen von gleichen Teilen Indileucin und Pikrinsäure in kaltem Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit orangegelb und scheidet nach eintägigem Stehen eine Pikrinsäureverbindung in orangefarbenen Kristallen aus, deren Analyse zu Zahlen führte, welche annähernd zu der Formel $C_{16}H_{12}N_2O + C_6H_2(NO_2)_3OH$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	
C	55,3	57,0	55,2	Proz.
H	3,1	3,8	3,4	„

Das Indileucin hat ganz schwach basische Eigenschaften, indem es sich beim Erwärmen mit Salzsäure spurenweise mit gelber Farbe löst, beim Erkalten aber wieder ausfällt. Es verhält sich ferner wie ein Phenol oder wie ein sehr beständiges Lakton, indem es zwar nicht in wässerigen Alkalien löslich ist, andererseits aber aus der Lösung in alkoholischem Kali durch Wasser nicht ausgefällt wird. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen oder eisessigsauren Lösung eine intensiv gelbgrüne Färbung, welche nach einiger Zeit in Gelb übergeht, ein Ver-

halten, welches an den Indoxylsäureäther erinnert. Die Eisessiglösung färbt sich mit salpetriger Säure tief orange und läßt auf Wasserzusatz blaßrote Flocken fallen, welche große Ähnlichkeit mit dem Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Indol haben. Vielleicht leitet sich daher dieses von einem ähnlich konstituierten Kondensationsprodukt ab.

Methyläther des Indileucins.

Aus der Lösung des Indileucins in alkoholischem Kali ließ sich nicht ein Salz isolieren, wohl konnte daraus aber ein Äther dargestellt werden.

1 g Indileucin wurde mit 10 g Alkohol, 2 g einer alkoholischen Natronlösung, die 5 Proz. Natrium enthielt, und einem Überschuß von Jodmethyl eine Viertelstunde lang auf 80 bis 85° erwärmt. Die so erhaltene rote Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser eine körnig kristallinisch erstarrende Substanz aus, welche in Benzol gelöst und durch Zusatz von etwas Ligroin von harzartigen Beimengungen befreit wurde. Nach Verdunsten desselben blieben schwach gefärbte Kristalle zurück, die zur Analyse mehrmals aus Äther umkristallisiert wurden.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}(CH_3)N_2O$	Gefunden
C	77,86	77,81 Proz.
H	5,34	5,5 „

Der Methyläther ist leicht löslich in Äther, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, aus Alkohol kristallisiert er in großen, scheinbar klinorhombischen Prismen, welche bei 191 bis 192° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schwach gelber Farbe, alkoholisches Kali verseift ihn beim Erwärmen.

Acetylverbindungen des Indileucins.

Als 1 Tl. Indileucin mit 3 Tln. Natriumacetat und 20 Tln. Essigsäureanhydrid vier Stunden auf 70 bis 80° erhitzt wurde, resultierte eine braune Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz ein allmählich kristallinisch erstarrendes Harz ausschied. Dasselbe löste sich leicht in Benzol und schied sich auf Ätherzusatz als wenig gefärbtes Kristallmehl wieder ab. Dies Produkt ist ein Gemenge verschiedener Acetylverbindungen. Aus einer warmen ätherischen Lösung schieden sich farblose Täfelchen in geringer Menge ab, die bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Darauf folgte eine scheinbar einheitliche Kristallisation von Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 160° und einer Zusammensetzung, welche zwischen der der Di- und Triacetylverbindung in der Mitte liegt, C 71,1, H 4,75. Die eingedampfte Mutterlauge gab endlich nach mehrmaligem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Äther ein Kristallpulver vom Schmelzpunkt 157 bis 159° und der Zusammensetzung C 73,2, H 5,3.

Ganz anders verhält sich das oben erwähnte Reaktionsgemisch, wenn man es unter Umschütteln etwa zehn Tage lang stehen läßt und schließlich auf 70 bis 80° erwärmt. Wasser fällt jetzt ein in Benzol

wenig lösliches Produkt, welches nach dem Waschen mit warmem Benzol ein gelbes Kristallpulver darstellt, das nach dem Umkristallisieren aus Chloroform intensiv gelb gefärbte, flache Nadeln vom Aussehen des Anthrachinons liefert. Es hat dieses Produkt die Zusammensetzung eines Triacetylindileucins; jedoch ist der Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden.

	Berechnet für $C_{16}H_9N_2O(C_2H_3O)_3$	Gefunden
C	70,59	70,5 Proz.
H	4,8	4,5 „

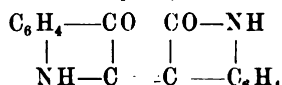
Die gelbe Farbe macht es indessen wahrscheinlich, daß neben der Acetylierung noch irgend eine andere Veränderung stattgefunden hat. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 277 bis 278°.

Endlich wurde noch versucht, den Sauerstoff des Indileucins durch Ammoniak zu verdrängen. Als 0,5 g der Substanz mit 25 g 30proz. Ammoniak sechs Stunden auf circa 200° erhitzt wurden, resultierten neben unveränderter Substanz braune Öltropfen, die kristallinisch erstarrten und nach dem Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 209 bis 210° und von basischen Eigenschaften lieferten.

Theoretisches.

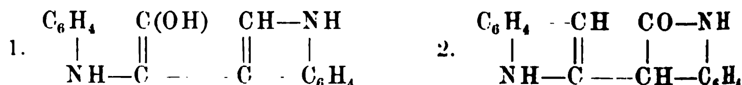
Vorstehende Untersuchung ist ursprünglich zu dem Zwecke unternommen worden, die Natur des Indirubins aufzuklären. Diese Aufgabe ist inzwischen von Baeyer auf einem anderen Wege gelöst worden, es handelt sich also jetzt nur noch darum, zu zeigen, wie ein Körper von der Natur des Indileucins aus dem Indirubin gebildet werden kann.

Das Indirubin hat nach Baeyer[1]) die Formel:



d. h. es ist ein Oxindol, in dem zwei Wasserstoffe durch die Indogengruppe ersetzt sind. Da nun bei der Reduktion desselben zu Indileucin ein Sauerstoffatom eliminiert wird, so muß entweder das Indogen oder der Oxindolrest ein solches verlieren.

Bedenkt man ferner, daß das Indogen außerordentlich leicht reduziert wird, so gelangt man unter der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung des Indileucins $C_{16}H_{12}N_2O$ ist, zu folgenden beiden Formeln:



Zwischen diesen beiden Ausdrücken kann nach dem vorliegenden Material keine Auswahl getroffen werden, da das Verhalten des Indi-

---

[1]) Ber. 16 2201.

leucins gegen alkoholisches Natron und Jodmethyl sowohl mit 1. wie mit 2. zu erklären ist. In dem ersten Falle wäre dasselbe nämlich als ein Derivat des Indoxyls, in dem zweiten als ein Abkömmling des Oxindols aufzufassen.

Der Umstand, daß eine Triacetylverbindung existiert, läßt sich leichter mit der Formel 1. in Einklang bringen. Bedenkt man indessen, daß diese Triacetylverbindung gelb ist und sich in ihrem Verhalten bedeutend von den anderen Acetylverbindungen unterscheidet, so wird man darauf kein großes Gewicht legen können. Überhaupt entbehren alle Spekulationen über die Natur des Indileucins eines sicheren Fundamentes, da es nicht gelungen ist, dasselbe durch Oxydation in Indirubin zurückzuführen. Es ist bei der Unbeständigkeit der Indolderivate auch denkbar, daß die dem Indirubin eigentümliche Atomgruppierung durch die Reduktion zu Indileucin eine wesentliche Umänderung erfahren hat.

---

180. Mit M. J. Lazarus: Über Kondensationsprodukte des Isatins.

(München; Ber. 18, 2637 [1885].)

Im Jahre 1879 hat Baeyer mitgeteilt, daß das Isatin sich in ähnlicher Weise wie die Aldehyde mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und tertiären Basen kondensieren läßt[1]). Die damaligen vorläufigen Angaben sollen nun in dieser Abhandlung vervollständigt werden.

I. Indophenin.

In der angeführten Mitteilung ist angegeben, daß Isatin sich bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Toluol, Xylol, Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen zu farblosen Verbindungen kondensieren läßt, während Benzol eine blau gefärbte Verbindung, das Indophenin, gibt. Bekanntlich hat V. Meyer später nachgewiesen, daß die Bildung des Indophenins auf der Anwesenheit von Thiophen im Benzol beruht, und daß reines Benzol sich mit Isatin und Schwefelsäure nicht blau färbt. Da bisher nur eine Analyse des Bromindophenins veröffentlicht ist[2]), so sollen an dieser Stelle die Resultate mitgeteilt werden, welche Herr Dr. P. Friedländer bei der Untersuchung des Indophenins und des Dibromindophenins erhalten hat.

Indophenin. Das zur Analyse verwendete Indophenin wurde aus reinem Thiophen in der Weise dargestellt, daß eine einprozentige Lösung in reinem Benzol bei einer Temperatur von 0 bis 5° mit einer Auflösung von überschüssigem Isatin in 20 bis 30 Tln. kalter, 65grädiger

[1]) Ber. 12, 1310. — [2]) Ber. 16, 1477.

Schwefelsäure zwei Minuten kräftig durchgeschüttelt wurde. Die so erhaltene rein blaue Lösung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen und wiederholt, noch feucht, sechs- bis achtmal zuerst mit 50 proz. Essigsäure, dann drei- bis viermal mit Eisessig ausgekocht, dann mit Alkohol gewaschen und schließlich bei 30° getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{12}H_7NOS$	I	II	
C	67,61	67,20	—	Proz.
H	3,28	3,51	—	„
S	15,02	15,23 [1])	15,62 [2])	„

Es ergibt sich daraus, daß bei der Bildung des Indophenins ein Molekül Isatin mit einem Molekül Thiophen zusammentritt, während bei den weiter unten zu besprechenden Kondensationen ein Molekül Isatin sich mit zwei Molekülen des Kohlenwasserstoffs oder Phenols vereinigt. Dem ganzen Verhalten nach scheint das Indophenin eine hochmolekulare Verbindung zu sein, so daß die obige Formel wahrscheinlich verdoppelt oder vervielfacht werden muß.

Dibromindophenin (aus Dibromisatin). Die Darstellung dieses Körpers fand in derselben Weise statt wie die des Indophenins, nur wurde der Niederschlag gleich mit Eisessig ausgekocht.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{12}H_5Br_2ONS$	I	II	
C	38,80	38,35	—	Proz.
H	1,35	1,53	—	„
S	8,62	9,11	9,02	„
Br	43,12	—	43,36	„

II. Isatin und Kohlenwasserstoffe.

Während das reine Benzol sich auch bei langem Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure weder in der Kälte noch in der Wärme mit Isatin zu vereinigen scheint, wirkt Toluol sofort.

Toluisatin. Zur Darstellung dieses Körpers fügt man reines, schwefelfreies Toluol im Überschuß zu einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure und schüttelt kräftig um, bis die rote Farbe der Lösung sich in Grünlichbraun verwandelt hat. Die Flüssigkeit wird hierauf in Wasser gegossen, das überschüssige Toluol im Dampfstrome abdestilliert und die zurückbleibende Kristallmasse nach der Reinigung mit Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz wird so in Form glänzender farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 200 bis 201° gewonnen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

---

[1]) Nach Carius. — [2]) Nach Carius.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_{22}H_{19}NO$
C	84,19	84,07	84,34 Proz.
H	6,23	6,15	6,07 „

Das Toluisatin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser, in Säuren und Alkalien.

Da bei der Reduktion und bei zahlreichen anderen Veränderungen des Isatins immer nur das dem Benzolkern zunächst stehende Sauerstoffatom angegriffen wird, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß das Toluisatin durch Vertretung dieses Sauerstoffatoms durch zwei Toluolreste entstanden ist, und es würde sich nur darum handeln, zu untersuchen, ob im Toluisatin die Lactimbindung erhalten ist oder ob, ähnlich wie bei der Reduktion, eine Umlagerung in die Lactamform stattgefunden hat, mit anderen Worten, ob dem Toluisatin das Isatin oder das Pseudoisatin zugrunde liegt, was durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:



Zur Entscheidung dieser Frage wurden verschiedene Versuche angestellt, die alle eine merkwürdige Beständigkeit des Toluisatins ergaben. Wie schon angegeben, löst sich das Toluisatin in wässerigen Alkalien selbst beim Kochen nicht auf. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd löst es sich auf, wird aber beim Behandeln der Schmelze mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, was auf die Bildung eines sehr unbeständigen Salzes hinweist. Bei längerem Schmelzen und sehr hoher Temperatur geht es zwar in eine Carbonsäure über, doch scheint dabei eine tiefergreifende Umwandlung stattzufinden.

Die Unlöslichkeit in Alkalien macht es wahrscheinlich, daß das Toluisatin keine Hydroxylgruppe enthält, — eine Vermutung, die durch den Versuch Bestätigung fand.

Kocht man das Toluisatin zwei bis drei Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, so erhält man nach Entfernung des Essigsäureanhydrids beim Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure dünne, farblose, bei 142 bis 143° schmelzende Nadeln, welche eine Acetylverbindung des Toluisatins darstellen, da sie beim Kochen mit Alkalien diesen Körper regenerieren.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{21}NO_2$
C	81,06	81,12 Proz.
H	6,01	5,90 „

Der Körper ist demnach ein Monoacetyltoluisatin, und zwar, wegen seiner Beständigkeit, offenbar ein Abkömmling des Pseudoisatins. Zur Entscheidung der vorliegenden Frage kann jedoch diese Reaktion nicht benutzt werden, da das Isatin sich beim Kochen mit Essigsäure-

23*

anhydrid in das Acetylpseudoisatin verwandelt. Es wurden daher Versuche angestellt, um den Äthyläther des Toluisatins zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Toluisatin in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natriumäthylat und Jodäthyl zwei bis drei Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Nach Entfernung des Alkohols und Jodäthyls extrahierte Äther aus dem Rückstande ein Öl, welches im Vakuum langsam erstarrte. Durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der Körper in Form von fast farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 108⁰ erhalten.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{24}H_{23}NO$
C	84,37	84,31	84,45 Proz.
H	8,09	8,01	7,98 „

Der so erhaltene Äther des Toluisatins wird weder durch Kochen mit alkoholischem Kali noch durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150⁰ verseift, was dafür spricht, daß das Toluisatin ein Abkömmling des Pseudoisatins ist. Da aber auch in diesem Falle die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß beim Kochen mit alkoholischem Kali eine Umlagerung stattgefunden hat, wurde Äthylpseudoisatin mit Toluol kondensiert. Die Erscheinungen bei dieser Reaktion sind dieselben wie bei Anwendung des Isatins, und man erhält ein Produkt, welches vollkommen identisch ist mit dem Äthyläther des Toluisatins.

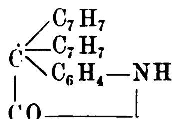
Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{23}NO$
C	84,25	84,45 Proz.
H	8,13	7,98 „

Daraus geht unzweifelhaft hervor, daß bei der Kondensation von Toluol mit Isatin eine Umlagerung des Isatins in Pseudoisatin in derselben Weise wie bei der Reduktion des Isatins zu Oxindol stattfindet, d. h. daß der Ersatz des Isatinsauerstoffs durch Kohlenwasserstoffreste denselben Effekt auf die Amidgruppe im Isatinringe ausübt, wie der durch Wasserstoff. Aus dieser Betrachtung folgt, daß das Toluisatin ein Oxindol ist, in dem zwei Wasserstoffatome durch zwei Tolyle ersetzt sind:



Hervorgehoben zu werden verdient endlich noch, daß das Toluisatin [illegible] als ein Derivat des Triphenylmethans aufgefaßt werden kann, und zwar als ein Amidophenylditolylessigsäureanhydrid, entsprechend folgender Formel:



Tolubromisatin. Das genau auf die obige Weise aus Bromisatin und Toluol erhaltene Produkt kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}BrNO$
Br	20,14	20,42 Proz.

Die Acetylverbindung kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 156° und wird schon bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt.

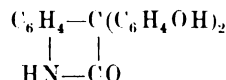
III. Isatin und Phenole.

Die Phenole verbinden sich mit Isatin außerordentlich leicht, sogar schon bei Gegenwart von Salzsäure. Untersucht wurden von diesen Körpern nur die Phenol- und Anisolverbindung.

Phenolisatin. Zur Darstellung dieses Körpers löst man Isatin in einem Überschusse von Phenol auf und setzt unter Umrühren so lange konzentrierte Schwefelsäure zu, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist. Die Lösung wurde darauf in Wasser gegossen, die sich ausscheidenden gelben Flocken in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die so erhaltene Substanz wird in Äther gelöst und die Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bis zur beginnenden Trübung mit Chloroform versetzt. Beim langsamen Verdunsten scheiden sich feine, weiße Nadeln ab, welche bei 220° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_3$
C	75,57	75,55	75,71 Proz.
H	4,85	4,93	4,73 „

Die Substanz ist demnach durch Eintritt zweier Phenolreste in ein Molekül Isatin entstanden und besitzt daher der Analogie mit dem Toluisatin entsprechend aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Zusammensetzung:

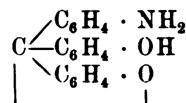


Das Phenolisatin ist in Äther leicht löslich, schwer in Benzol und Chloroform, in Wasser so gut wie unlöslich. In Alkalien löst es sich leicht und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhält man eine Monoacetylverbindung, welche, aus Essigsäure umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 185° bildet. Die Analyse des Körpers gab nachfolgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{17}NO_4$
C	73,54	73,53 Proz.
H	4,98	4,73 „

Versetzt man die alkalische Lösung des Phenolisatins mit Ferri-

cyankalium, so entsteht eine tief rotviolette Färbung, welche mit der Zeit wieder verschwindet. Obwohl es nicht gelang, dieses Oxydationsprodukt im reinen Zustande zu erhalten, so ist doch aller Wahrscheinlichkeit nach anzunehmen, daß es ein durch Wasseraufnahme und nachherige Kohlensäure- und Wasserabspaltung entstandenes Amidobenzaurin ist von der Formel:



Anisolisatin. Anisol verbindet sich ebenso wie Toluol beim Behandeln mit einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure. Nur ist für die Darstellung zu bemerken, daß es zweckmäßig ist, einen Überschuß von Isatin anzuwenden. Die in ähnlicher Weise wie oben isolierte Verbindung wird nach der Reinigung mit Tierkohle aus Äther umkristallisiert und so in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° erhalten. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_{22}H_{19}NO_3$
C	76,32	76,37	76,52 Proz.
H	5,64	5,60	5,50 „

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, wird dagegen von Alkalien ebensowenig wie das Toluisatin gelöst

IV. Isatin und tertiäre Basen.

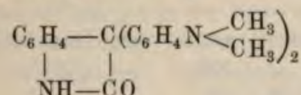
Dimethylanilinisatin. Zur Darstellung desselben wird Isatin mit einem Überschusse von Dimethylanilin und Chlorzink fünf bis sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Reaktionsmasse hierauf mit Wasser versetzt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrome abdestilliert. Das mehr oder weniger grün gefärbte Reaktionsprodukt wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, filtriert und mit Natronlauge gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Trocknen aus siedendem Alkohol umkristallisiert, wodurch man die neue Verbindung in Form farbloser, glänzender, prachtvoll ausgebildeter Prismen vom Schmelzpunkt 234° erhält.

Die Analyse ergab:

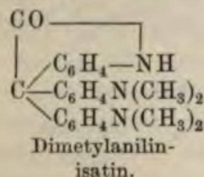
	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3O$
C	77,33	77,62 Proz.
H	6,99	6,73 „

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht auf und wird durch Alkalien unverändert wieder ausgefällt.

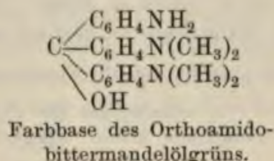
Wie die Analyse zeigt, entsteht die eben beschriebene Base durch Vertretung eines Sauerstoffatoms im Isatin durch zwei Dimethylanilinreste, was durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Behandelt man eine saure Lösung der Base mit Oxydationsmitteln, wie Braunstein, Mennige, Chloranil usw., so erhält man einen prachtvoll blaugrünen Farbstoff, der jedoch nur bei Anwendung einer essigsauren Lösung beständig, bei Anwesenheit von Mineralsäuren dagegen sehr vergänglich ist. Es ist demnach wohl kaum zweifelhaft, daß dieses Oxydationsprodukt identisch ist mit dem von O. Fischer und C. Schmidt[1]) entdeckten Orthoamidobittermandelölgrün. Seine Bildung aus dem Kondensationsprodukte von Isatin und Dimethylanilin erklärt sich dann durch gleichzeitige Wasseraufnahme, Kohlensäureabspaltung und Oxydation.



Dimetylanilinisatin.



Farbbase des Orthoamidobittermandelölgrüns.

---

223. Mit Ernst Wirth: Über m-Dichlor- und Dibrom-Indigo.

(München; Lieb. Ann. **284**, 154 [1894].)

Die Abhandlung von Einhorn und Gernsheim „Über Nitrophenylglycidsäuren“ [2]) veranlaßt uns, mitzuteilen, daß wir schon vor elf Jahren bei einer Untersuchung der Halogenderivate des Indigos einige in jener Arbeit beschriebene Substanzen dargestellt haben, nämlich den m-Brombenzaldehyd, der durch Kochen von m-Brombenzylbromid mit salpetersaurem Blei erhalten wurde, den o-Nitrobrombenzaldehyd, das o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäuremethylketon und den m-Dibromindigo.

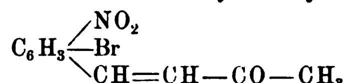
Da sich unsere diesbezüglichen Beobachtungen, welche bisher nur in der Dissertation von E. Wirth[3]): „Über die Kondensation von m-Brom-o-nitrobenzaldehyd mit Aceton“ veröffentlicht worden sind, in bester Übereinstimmung mit denen von Einhorn und Gernsheim be-

---

[1]) Ber. **17**, 1893. — [2]) Lieb. Ann. **284**, 132. — [3]) Stuttgart, J. B. Metzlersche Buchdruckerei 1883.

finden, so beschreiben wir nur das von jenen nicht untersuchte o-Nitro-m-bromcinnamylketon und den von uns eingehender studierten Dibromindigo.

o-Nitro-m-bromcinnamylmethylketon,



Zur Darstellung desselben kocht man o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäuremethylketon so lange mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, bis eine Probe mit Natronlauge keinen Indigo mehr bildet, was ungefähr nach $1^1/_2$ Stunden der Fall ist. Nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids wird das Reaktionsprodukt mit siedendem Äther ausgekocht, welcher nur wenig Nitrobrombenzylidenaceton auflöst und dann aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert; so erhält man flache, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 165,5 bis 166°. Das Nitrobromcinnamylketon ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser, wenig löslich in Äther, Alkohol und Benzol, hingegen wird es leicht von Essigsäure aufgenommen.

0,2148 g gaben 0,3507 CO_2 und 0,0576 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8BrNO_3$	Gefunden
C	44,44	44,53
H	2,96	2,98

m-Dibromindigo.

Wird das o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäuremethylketon in wässeriger Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit rasch gelb und im nächsten Moment fällt der m-Dibromindigo in Flocken aus. Da das Keton in kaltem Wasser nur wenig löslich ist und da man Alkohol und Aceton zur Vermeidung von Nebenreaktionen ausschließen wollte, geschah die Darstellung größerer Mengen von Dibromindigo durch Schütteln der ätherischen Lösung des Ketons mit verdünnter Natronlauge. Nach beendeter Reaktion wurde der Äther abgedunstet, der m-Dibromindigo abfiltriert und zuerst mit Wasser, danach mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute an Rohfarbstoff beträgt 72 bis 76 Proz. der Theorie, Äther extrahiert demselben noch 1 bis 2 Proz. Dibromindigpurpurin.

Der gereinigte blaue Farbstoff ist dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich, jedoch erhält er durch Druck nicht in gleich hohem Grade den kupferroten Metallglanz des letzteren. Der Dibromindigo bildet beim Erhitzen einen rotvioletten Dampf und sublimiert in Prismen, die unter dem Mikroskop im Aussehen sehr an übermangansaures Kali erinnern. In geschmolzenem Paraffin ist er sehr wenig löslich, hingegen löst er

sich in heissem Anilin und Chloroform auf. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung unter Luftabschluß entfärbt sich der gebromte Indigo ebenso wie der gewöhnliche und wird auch von Salpetersäure oxydiert. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte langsam, in der Wärme ziemlich rasch zu einer in reinem Wasser sowie in Alkohol löslichen Sulfosäure, welche in Salzlösungen, verdünnten Säuren und in Äther unlöslich ist.

0,22355 g gaben 0,3761 CO_2 und 0,0433 H_2O.
0,2288 „ „ 0,2026 AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$	Gefunden
C	45,71	45,88
H	1,90	2,15
Br	38,09	37,68

Auch die Untersuchung einiger Abkömmlinge des m-Chlorbenzaldehyds, nämlich des o-Nitro-m-chlorbenzaldehyds, des Nitrochlorphenyl-β-milchsäuremethylketons, des Nitrochlorcinnamylketons und des Dichlorindigos hatten wir bereits im Jahre 1883 abgeschlossen. Wir haben diese Substanzen bisher noch nicht beschrieben, inzwischen ist vor drei Jahren eine Arbeit von Eichengrün und Einhorn[1]) in diesen Annalen erschienen, in welcher alle diese Verbindungen ausführlich abgehandelt werden. Da unsere Beobachtungen mit denen der erwähnten Chemiker vollständig übereinstimmen, können wir uns darauf beschränken, über den Dichlorindigo, welchen dieselben nicht näher untersucht haben, einige Mitteilungen zu machen.

m-Dichlorindigo.

Um diesen in größerer Menge zu erhalten, wurde das o-Nitro-m-chlorphenyl-β-milchsäuremethylketon in ätherischer Lösung mit verdünnter Natronlauge behandelt. Auch hier färbt sich die Lösung anfangs gelb und nach einiger Zeit, oder rascher bei schwachem Erwärmen, scheidet sich der Dichlorindigo in blauen Flocken aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther auf dem Wasserbade vertrieben, filtriert, der Niederschlag nacheinander mit Wasser und Alkohol gewaschen und demselben nach dem Trocknen durch Behandeln mit Äther Dichlorindigpurpurin entzogen. Die Ausbeute ist etwas geringer als beim Bromindigo. Der Dichlorindigo ist in der Farbe wie im Verhalten dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich und erhält, ebenso wie dieser, durch Druck kupferfarbenen Metallglanz. Erhitzt, bildet er rotviolette Dämpfe und sublimiert in hübschen, metallisch glänzenden Prismen. Der Farbstoff ist in Alkohol, Äther und verdünnten Säuren unlöslich und in Chloroform schwer löslich. In heißem Anilin löst er sich mit blauer Farbe auf und kristallisiert daraus in verfilzten Nadeln.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Farbstoff langsam,

[1]) Lieb. Ann. 262, 133.

rascher beim Erwärmen aufgenommen; die gebildete Sulfosäure ist in Wasser löslich, dagegen in Äther unlöslich.

	Berechnet für $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$	Gefunden
C	58,01	57,94
H	2,42	2,56
Cl	21,45	21,33

252. Zur Geschichte der Indigo-Synthese.

(Vortrag, gehalten in der Festsitzung der deutschen chemischen Gesellschaft am 20. Oktober 1900; Ber. 33, Sonderheft S. LI.)

(Der Vortrag ist in der Einleitung abgedruckt.)

IV.

UNTERSUCHUNGEN, DIE IM ZUSAMMENHANG MIT DEN INDIGOARBEITEN STEHEN.

130. Synthese des Chinolins.

(München; Ber. 12, 1320 [1879].)

Unter allen Reaktionen, welche bis jetzt zur Bildung von Basen der Pyridin- oder Chinolinreihe geführt haben, gibt es keine, welche geeignet wäre, in einfacher und unzweideutiger Weise die Natur dieser Verbindungen festzustellen. So tritt bei der Bildung des Pyridins, welche Chapman[1]) bei der Behandlung von Amylnitrat mit wasserfreier Phosphorsäure beobachtet hat, diese Verbindung nur in Spuren auf, und dasselbe gilt auch von der merkwürdigen Beobachtung Perkins[2]), daß Azodinaphtyldiamin, in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, regelmäßig eine kleine Menge von Pyridin bildet. Etwas gefördert wurde das Verständnis der Natur dieser Verbindungen durch die Darstellung des Picolins und des Collidins aus Acroleïnammoniak[3]) und Aldehydammoniak[4]), und in noch höherem Maße durch die Darstellung des Picolins aus Dibromallylamin[5]), indessen blieben noch immer verschiedene Möglichkeiten übrig, auf Grund der vorhandenen Tatsachen die Formeln der Basen zu konstruieren. Dasselbe gilt auch von der jüngst von W. Koenigs[6]) im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtung, daß Allylanilin beim Überleiten über erhitztes Bleioxyd Chinolin liefert. Um so erwünschter war es daher, daß ich vor einiger Zeit Anzeichen auffand, welche eine vollständige Aufklärung der Konstitution des Chinolins auf synthetischem Wege versprachen[7]) und in der Tat auch zu diesem Resultat geführt haben.

Dichlorchinolin aus Hydrocarbostyril.

Hydrocarbostyril, nach der Vorschrift von Buchanan und Glaser (Zeitschrift f. Chemie 1869) dargestellt, wird in Portionen von 2 g mit wenigen Tropfen Phosphoroxychlorid und dem siebenfachen Gewicht Phosphorpentachlorid zusammengemischt und zwei bis drei Minuten in einem Ölbade auf 140° erhitzt bis zum Aufhören des heftigen Schäumens.

---

[1]) Lieb. Ann., Suppl. 6, 329. — [2]) Lieb. Ann. 137, 359. — [3]) Baeyer, Lieb. Ann. 155, 281. — [4]) Ador und Bayer, Lieb. Ann. 155, 294. — [5]) Baeyer, ibid. S. 260. — [6]) Ber. 12, 453. — [7]) Ber. 12, 460.

Die gelbliche, halbflüssige Masse wird dann in Wasser gegossen, wobei nach der Zersetzung des Phosphoroxychlorides eine bräunlich gefärbte Substanz ungelöst bleibt. Beim Destillieren der ganzen Masse im Dampfstrom geht ein im Kühlrohr erstarrendes Öl über, dessen Menge 25 bis 30 Proz. des angewendeten Hydrocarbostyrils beträgt. Aus dem Rückstand bei der Destillation fällt Natronlauge noch eine Substanz von sehr hohem Schmelzpunkt, welche noch nicht näher untersucht worden ist. Das Destillat schmilzt bei 70 bis 80°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 104 bis 105°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_5Cl_2N$	Gefunden
C	54,54	54,19
H	2,53	2,79
Cl	35,85	35,70

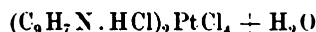
Die Substanz besitzt daher die Zusammensetzung eines zweifach gechlorten Chinolins. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin, in Wasser selbst in der Wärme fast unlöslich; in Alkalien ist sie nicht löslicher als in Wasser, verhält sich dagegen starken Säuren gegenüber wie eine schwache Basis und gibt mit Jodwasserstoff ein schön kristallisierendes, schwer lösliches Salz, gibt dagegen mit salzsaurem Platinchlorid keine Verbindung. Für sich erhitzt scheint sie unzersetzt flüchtig zu sein und besitzt einen starken, ein wenig an Chinolin erinnernden Geruch, der nichts von dem unangenehmen, fäkalartigen des Geruches des Chloroxindolchlorids an sich hat.

Reduktion des Dichlorchinolins zu Chinolin.

In der angeführten vorläufigen Mitteilung ist angegeben, daß das Dichlorchinolin in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam in einen farblosen, amorphen Körper verwandelt wird, der bei der Oxydation ein wie Chinolin riechendes, basisches Öl liefert. Dieser Weg eignet sich indessen nicht zur Darstellung des Chinolins, da der amorphe Körper dabei verharzt wird und nur Spuren der Base liefert. Überhaupt war die Überführung der chlorhaltigen Substanz in Chinolin keine ganz leicht zu lösende Aufgabe, weil bei der Anwendung verschiedener Reduktionsmittel entweder Verharzung eintrat oder ein Teil des Chlors unangegriffen blieb. So wurde z. B. bei der Einwirkung wässerigen Jodwasserstoffs unter verschiedenen Umständen ein Produkt erhalten, welches vollständig von Chromsäure oxydiert wurde; bessere Resultate lieferte das Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° mit metallischem Quecksilber. Es wurde hierbei eine Basis erhalten, die wie Chinolin roch, aber noch chlorhaltig war. Zur Darstellung des Chinolins eignet sich folgende Methode am besten.

1 bis 2 *g* des Chlorids werden mit dem fünfundzwanzigfachen Gewicht Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist, im zuge-

schmolzenen Rohr sechs bis acht Stunden auf 240° erhitzt. Die so erhaltene, braune Flüssigkeit wird zur Entfernung des freien Jods mit schwefliger Säure behandelt, mit Natronlauge versetzt und mit Dampf destilliert. Das dabei übergehende, schwach gelbliche Öl wird darauf mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gekocht, mit Natronlauge versetzt und nochmals mit Dampf destilliert. Das so erhaltene Chinolin wurde mit Äther aufgenommen und nach Verjagen desselben mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt. Das Platinsalz wurde aus Wasser umkristallisiert, aus dem es sich in Form kleiner, gelber Nadeln ausscheidet. Zur Analyse wurden dieselben mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz enthält Kristallwasser; bei 110° getrocknet, verlor dieselbe 2,64 Proz. Wasser. Die Formel



$$(C_9H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$$

verlangt 2,60 Proz. Wasser. Die im Vakuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $(C_9H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$	Gefunden I	II	III
C	31,39	31,36	—	—
H	2,61	3,02	—	—
Cl	30,96	30,98	—	—
Pt	28,64	—	28,48	28,39

Die bei 110° getrocknete Substanz gab folgende Resultate:

	Berechnet für $(C_9H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	II	III
C	32,22	32,39	—	—
H	2,39	2,95	—	—
Pt	29,41	—	29,27	29,20

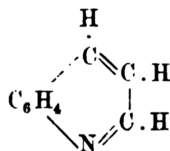
Was die Ausbeute betrifft, so betrug das Gewicht des rohen Platinsalzes etwas mehr als das des angewendeten Chlorids. Der Kristallwassergehalt des Platindoppelsalzes erschien im ersten Augenblick auffallend, da in der Literatur nichts darüber angegeben ist, und Cinchoninlepidin bei einem besonders zu diesem Zwecke angestellten Versuche ein Platinsalz ohne Kristallwasser gab. Dieser Umstand kann indessen nicht wohl bei der übrigens vollständigen Übereinstimmung in dem Verhalten des synthetischen mit dem gewöhnlichen Chinolin einen Zweifel über die Identität beider erwecken, da ich bei dem Studium des synthetischen Picolins seinerzeit gefunden habe, daß das Platinsalz desselben ohne nachweisbaren Grund bald mit, bald ohne Kristallwasser kristallisiert. — Vergleicht man die Bildung des Chloroxindolchlorids mit der des Dichlorchinolins, so ergibt sich, daß bei letzterem zwei Wasserstoff mehr herausgenommen werden. Was die Stellung des einen Chloratoms betrifft, welches durch den Ersatz des Sauerstoffs im Hydrocarbostyril in das Molekül gelangt, so kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß es analog den Wallachschen Körpern an dem mit dem Stickstoff

verbundenen Kohlenstoff der Seitenkette befindlich ist. Was das zweite Chloratom betrifft, so ist durch die Überführung des Dioxindols in das Chloroxindolchlorid der Beweis geliefert, daß dasselbe an dem Kohlenstoff der Seitenkette sich befindet. Es ist also auch kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß das zweite Chloratom in dem sich ganz ähnlich verhaltenden Dichlorchinolin im Benzol enthalten sein sollte.

Die Bildung des Dichlorchinolins läßt sich nun in drei verschiedene Reaktionen zerlegen; Bildung eines Imidchlorids; Ersatz eines Wasserstoffatoms der Seitenkette durch Chlor und Entziehung von zwei Wasserstoffatomen. Hieraus ergeben sich zwei Formeln als der einfachste Ausdruck für das Dichlorchinolin:



und für das Chinolin:



Der Seitenring des Chinolins, welcher inklusive des darin enthaltenen Kohlenstoffatompaares des Benzols dem Pyridin entspricht, besteht aus 5 At. Kohlenstoff und 1 At. Stickstoff. Es wird nun von höchstem Interesse sein, zu untersuchen, ob es durch Anwendung eines Homologen des Hydrocarbostyrils gelingt, Chinoline zu erzeugen, welche einen aus mehr als sechs Stücken bestehenden einfachen Ring enthalten. Es ist dies eine Frage von ähnlicher Bedeutung, wie die, ob es benzolähnliche, einfache Ringe gibt, welche mehr als 6 At. Kohlenstoff enthalten.

Schließlich sage ich Herrn O. R. Jackson meinen besten Dank für den Eifer, mit welchem er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat.

---

134. Mit O. R. Jackson: Über die Synthese der Homologen des Hydrocarbostyrils und des Chinolins.

(München; Ber. 13, 115 [1880].)

Da die in einer früheren Mitteilung[1]) beschriebene Synthese des Chinolins auf nassem Wege zunächst auf der Bildung des Hydrocarbostyrils beruht, so mußten zur Gewinnung der Homologen des

[1]) Ber. 12, 1320.

Chinolins die Bedingungen studiert werden, unter denen Homologe des Hydrocarbostyrils entstehen.

Als erstes Ergebnis stellte sich heraus, daß die Bildung des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils genau in derselben Weise stattfindet, wie die des Cumarins und des Hydrocumarins (Anhydrid der Hydrocumarsäure).

Bekanntlich hat Perkin[1]) gezeigt, daß das Cumarin nicht das Anhydrid der Orthocumarsäure, sondern einer isomeren Säure ist, welche von Williamson durch Behandlung von Cumarin mit Alkalien erhalten worden ist, und die im freien Zustande sofort wieder in Cumarin übergeht. Die Orthocumarsäure dagegen läßt sich nicht durch Erhitzen in Cumarin überführen, wohl aber durch Erwärmen der Acetylorthocumarsäure über ihren Schmelzpunkt[2]).

Ganz ebenso verhält sich nun die Orthoamidozimtsäure. Die durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure aus der Orthonitrozimtsäure erhaltene Säure geht nicht von selbst in Carbostyril über, sie zeigt große Neigung zum Verharzen und zersetzt sich beim Erhitzen. Dagegen liefert die Acetylorthoamidozimtsäure beim Erhitzen Carbostyril, welches sich sonst durch Behandeln der Orthonitrozimtsäure (Chiozza) oder des Äthers derselben[3]) mit Schwefelammonium darstellen läßt. Offenbar liegt also dem Carbostyril eine Säure zugrunde, welche zu der Orthoamidozimtsäure in demselben Isomerieverhältnis steht, wie die Säure des Cumarins zu der Orthocumarsäure, ein Verhältnis, welches die größte Ähnlichkeit mit den Beziehungen der Maleïn- zu der Fumarsäure hat.

Diese Übereinstimmung läßt sich nun noch weiter verfolgen. Ebenso wie das Reduktionsprodukt der Fumarsäure, die Bernsteinsäure, nur in einer Modifikation bekannt ist und in dieser leicht ein Anhydrid bildet, so liefert auch das Reduktionsprodukt der Orthocumarsäure schon bei der Temperatur des Wasserbades ein Anhydrid, und die Orthoamidohydrozimtsäure ist überhaupt gar nicht im freien Zustande bekannt, sondern geht spontan in das innere Anhydrid, das Hydrocarbostyril, über.

Wenn es sich daher darum handelt, Homologe des Hydrocarbostyrils darzustellen, so kann man der Analogie nach sicher sein, in allen Fällen zum Ziele zu gelangen, wo das Cumarin existiert. Bekanntlich hat Perkin aus dem Salicylaldehyd mittelst Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure die entsprechenden Homologen des Cumarins dargestellt. Die aus Bittermandelöl mit diesen Säuren gewonnenen Homologen der Zimtsäure müssen daher auch ein Homologes des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils geben. Dieser Schluß hat sich nun auch vollständig bestätigt, wie aus den folgenden, in der Buttersäurereihe angestellten Versuchen hervorgeht.

Behandelt man die Phenylangelikasäure von Fittig und Bieber,

[1]) J. chem. soc. 1877, I, p. 417. Vgl. darüber auch Fittig, Lieb. Ann. 200, 95. — [2]) Tiemann und Herzfeld, Ber. 10, 287. — [3]) Morgan, Ch. News 36, 269.

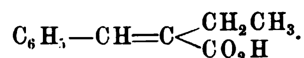
welche nach der Perkinschen Methode mittelst Bittermandelöl und normaler Buttersäure dargestellt wurde, mit Natriumamalgam, so entsteht die entsprechende Phenylvaleriansäure. Diese wird nitriert und das rohe Gemisch von Nitrosäuren reduziert. Aus der darin enthaltenen Orthosäure bildet sich dann ein Homologes des Hydrocarbostyrils, welches sich aus der sauren Reduktionsflüssigkeit ausscheidet, während die anderen Stellungen angehörenden Amidosäuren gelöst bleiben.

Was die Konstitution der Phenylangelikasäure betrifft, so hat Perkin die Annahme gemacht, daß dieselbe durch die Formel



$$C_6H_5CH{=}CHCH_2CH_2CO_2H$$

ausgedrückt werde, während Fittig[1]) geneigt ist, sie in folgender Weise aufzufassen:



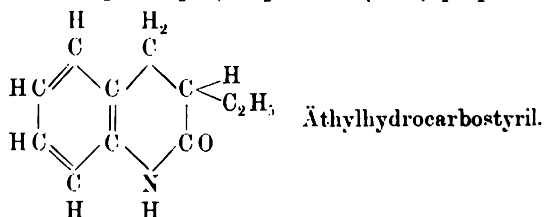
$$C_6H_5{-}CH{=}C{<}{CH_2CH_3 \atop CO_2H}.$$

Das Verhalten des Hydrocarbostyrils der Phenylvaleriansäure beweist, daß Fittig Recht hat.

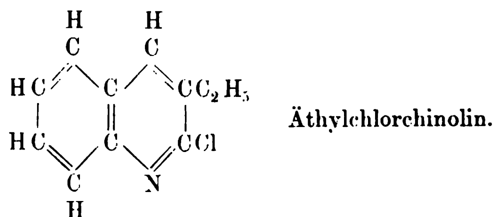
Behandelt man nämlich das Hydrocarbostyril dieser Säure mit Phosphorpentachlorid, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}NCl$, welcher sich ganz ähnlich verhält wie das aus dem Hydrocarbostyril gewonnene Dichlorchinolin, und auch ebenso wie letzteres bei der Behandlung mit Jodwasserstoff in eine chlorfreie Base $C_{11}H_{11}N$ vom Charakter des Chinolins übergeht. Dieses übereinstimmende Verhalten der Phenylpropionsäure und der Phenylvaleriansäure macht es nun in hohem Grade wahrscheinlich, daß letztere sich nicht von der normalen Valeriansäure, sondern von der α-Äthylpropionsäure ableitet. Hieraus ergeben sich folgende Formeln:

$C_6H_5CH{=}C(C_2H_5)CO_2H$, Phenyläthylacrylsäure.

$C_6H_5CH_2CH(C_2H_5)CO_2H$, Phenyläthylpropionsäure.

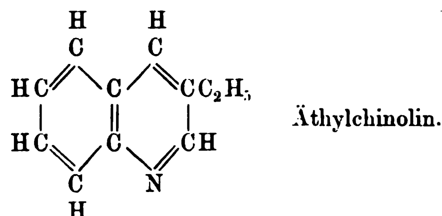


Äthylhydrocarbostyril.



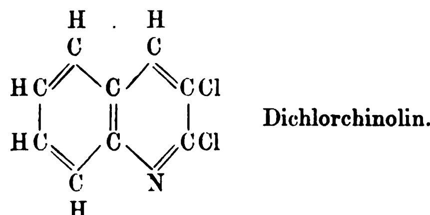
Äthylchlorchinolin.

[1]) Lieb. Ann. 195, 172.



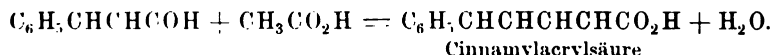
Äthylchinolin.

Der Umstand, daß in dem äthylierten Chlorprodukt nur ein Chloratom enthalten ist, während bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Hydrocarbostyril ein Dichlorchinolin entsteht, spricht dafür, daß in letzterem das zweite Chlor an der Stelle befindlich ist, wo im Äthylchinolin das Äthyl steht, wie folgende Formel zeigt:



Dichlorchinolin.

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Auffassung ist der Umstand, daß die mit der Phenyläthylpropionsäure isomere normale Phenylvaleriansäure kein Hydrocarbostyril liefert. Diese Säure erhält man durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Hydrocinnamylacrylsäure, welche Perkin aus Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid und Reduktion der so erhaltenen Säure mit Natriumamalgam gewonnen hat:



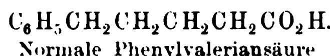
$$C_6H_5CHCHCOH + CH_3CO_2H = C_6H_5CHCHCHCHCO_2H + H_2O.$$

Cinnamylacrylsäure



$$C_6H_5CHCHCH_2CH_2CO_2H.$$

Hydrocinnamylacrylsäure



$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H.$$

Normale Phenylvaleriansäure

Behandelt man die normale Phenylvaleriansäure mit Salpetersäure und reduziert nachher, so erhält man, wie oben angegeben, keine dem Hydrocarbostyril ähnliche Substanz. Da es nun in hohem Grade wahrscheinlich ist, daß ein Teil der rohen Nitrosäuren aus der Orthosäure besteht, so geht daraus hervor, daß die Orthoamidophenylvaleriansäure nicht imstande ist, ein inneres Anhydrid zu bilden, wie es die Phenyläthylpropionsäure tut, und daß daher die Bildung solcher Körper bis jetzt nur bei Säuren von dem Charakter der Phenylessig- und der Phenylpropionsäure bekannt ist.

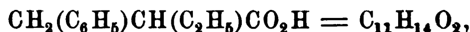
Dieses Resultat ist insofern von allgemeinem Interesse, als danach die Existenz von Homologen des Chinolins mit mehr als 5 At. Kohlen-

stoff in dem Seitenring unwahrscheinlich erscheint, was vollständig mit der Koernerschen Hypothese übereinstimmt, daß das Chinolin ein Naphtalin ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist.

Im folgenden ist das tatsächliche Material kurz zusammengestellt.

Phenyläthylpropionsäure.

Phenylangelikasäure wird mit dem fünf- bis zehnfachen Gewicht Wasser übergossen und die berechnete Menge Natriumamalgam unter Umschütteln allmählich hinzugefügt. Die Reduktion geht sehr leicht ohne Wasserstoffentwickelung von statten; um indes sicher zu sein, daß die Reaktion vollständig zu Ende geführt sei, wurde die Masse noch mit überschüssigem Amalgam digeriert. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich die Phenyläthylpropionsäure aus der alkalischen Flüssigkeit als ein Öl ab, welches mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterbleibt die Substanz als ein farbloses Öl, welches in einer Kältemischung nur dickflüssig wird, aber nicht erstarrt. Sie siedet bei 272° (Quecksilber nicht ganz im Dampf) ohne Zersetzung. Die Analyse der freien Säure gab nur annähernd stimmende Zahlen. Gefunden: C 73,3, H 7,8; berechnet für die Formel:



$$CH_2(C_6H_5)CH(C_2H_5)CO_2H = C_{11}H_{14}O_2,$$

C 74,16, H 7,9.

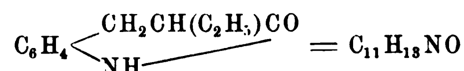
Das Silbersalz dagegen, ein weißer, käsiger Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich und gegen Licht sehr beständig ist, lieferte befriedigende Resultate. Gefunden: Ag I. 37,68, II. 37,85 Proz.; berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}AgO_2$: Ag 37,90 Proz. Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und trocknet beim Verdunsten der Lösung als Firnis ein.

Äthylhydrocarbostyril.

Die Phenyläthylpropionsäure wurde in kleinen Mengen (4 bis 5 g) zu der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure unter Abkühlen mit Wasser portionenweise hinzugesetzt. Beim Eingießen der Säure in Wasser scheidet sich ein gelbes Öl aus, welches nur teilweise fest wird. Dieses Nitroprodukt wurde nun nach dem Waschen mit Wasser ohne weitere Reinigung mit Zinn und Salzsäure reduziert, wobei man zweckmäßig die Substanz in kleinen Portionen zum Reduktionsgemisch hinzufügt und je nach der Schnelligkeit der Reaktion entweder erwärmt oder abkühlt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Flüssigkeit mit heißem Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, heiß abfiltriert und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Aus den so gewonnenen Flüssigkeiten scheidet sich das Äthylhydrocarbostyril zum Teil nach längerem Stehen in Kristallen ab. Schneller gelangt man zum Ziel durch Extrahieren mit Äther und Behandeln des Extraktes mit

kochender, verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und besteht aus der reinen Substanz. Die Ausbeute betrug 18 Proz. Die Analyse ergab: C 75,11, H 7,73 Proz.

Die Formel



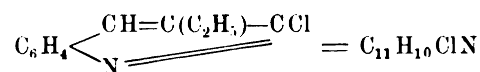
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2CH(C_2H_5)CO\\NH\end{matrix} = C_{11}H_{13}NO$$

verlangt: C 75,43, H 7,43.

Das Äthylhydrocarbostyril ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Kochendes Wasser löst es ziemlich schwer, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach einiger Zeit kleine Kristalle aus. In konzentrierten Säuren ist es leicht löslich, wird aber daraus durch Wasser gefällt und gibt kein Doppelsalz mit Platinchlorid. Saure Eigenschaften besitzt es gar nicht, da es in Alkalien ebenso leicht löslich ist wie in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 87 bis 88°. Nach dem Erstarren wurde er öfter bei 76° gefunden, stieg dann aber nach längerem Stehen auf die ursprüngliche Höhe.

Äthylchlorchinolin.

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Äthylhydrocarbostyril. Man verfährt ebenso wie bei der Darstellung des Dichlorchinolins aus Hydrocarbostyril, nur muß bei der Destillation mit Dampf die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert werden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,9 g auf 3 g angewandte Substanz. Die Analyse der aus Alkohol umkristallisierten und im Vakuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen, welche für die Formel:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=C(C_2H_5)-CCl\\N\end{matrix} = C_{11}H_{10}ClN$$

stimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	68,39	68,93
H	5,38	5,22
Cl	18,40	18,52

Das Äthylchlorchinolin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser, in dem es auch in der Wärme schwer löslich ist. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, besitzt einen schwachen Geruch und schmilzt bei 72 bis 73°.

Die Substanz ist eine schwache Base und gibt mit Platinchlorid ein schön kristallisierendes Doppelsalz, welches in Wasser leicht löslich ist, aber beim Behandeln mit heißem Wasser zersetzt wird, indem die Base sich wieder in Form eines in der Kälte erstarrenden Öles abscheidet.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

Die Formel

	$(C_{11}H_{10}ClN, HCl)_2PtCl_4$ verlangt	Gefunden
Pt	24,78	24,44

Bei der Darstellung des gechlorten Äthylchinolins hinterbleibt nach dem Abtreiben mit Dampf ein kristallinischer Rückstand, der durch mehrfaches Umkristallisieren aus heißer, verdünnter Salzsäure gereinigt wurde. Die Substanz ist chlorfrei, schmilzt bei 168° und gibt mit Platinchlorid ein durch Wasser zersetzbares Doppelsalz. Die geringe Menge des Materials gestattete nur eine Platinbestimmung. Da bei der Darstellung des Dichlorchinolins als Nebenprodukt Carbostyril erhalten wird, so ist dieser Körper vielleicht Äthylcarbostyril, womit die Analyse übereinstimmt.

	$(C_{11}H_{11}NO, HCl)_2PtCl_4$ verlangt	Gefunden
Pt	26	25,4

Äthylchinolin.

Die Reduktion des getrockneten Äthylchlorchinolins wurde in derselben Weise mittelst einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig ausgeführt, wie dies bei der Darstellung des Chinolins aus Dichlorchinolin beschrieben ist. Die aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Dampf übergetriebene Base war sofort rein, wie aus der Analyse des Platindoppelsalzes hervorgeht.

Die Formel

$(C_{11}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$ verlangt 27,14 Pt,

die bei 110° getrocknete Substanz gab 26,93 und 26,84 Pt. Aus sehr verdünnter Salzsäure umkristallisiert und bei 110° getrocknet, gab die Substanz:

	Berechnet	Gefunden
C	36,36	36,62
H	3,3	3,49
Pt	27,14	27,0

Das Platinsalz ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, viel schwerer als die entsprechende Chinolinverbindung, in Alkohol ist es unlöslich. Aus Wasser kristallisiert es in kleinen, kurzen, orangegelben Kristallen, die beim Trocknen ihren Glanz verlieren und daher wahrscheinlich Kristallwasser enthalten.

Die freie Base verhält sich ähnlich wie Chinolin, riecht aber nicht so stark. Der Siedepunkt konnte der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden. Ob das Äthylchinolin mit dem Kryptidin identisch oder isomer ist, muß dahingestellt bleiben. Leider verhinderte die geringe, zu Gebote stehende Quantität die Überführung in die betreffende Chinolincarbonsäure. Dieser Versuch würde ein größeres Interesse be-

anspruchen, weil die Konstitution des Äthylchinolins und damit auch die der entsprechenden Carbonsäure bekannt ist. Was die Benennung der verschiedenen isomeren Chinolinsubstitutionsprodukte betrifft, welche die Substituenten im stickstoffhaltigen Ringe enthalten, so wollen wir die drei Kohlenstoffatome desselben, vom Stickstoffatom ab gerechnet, mit α, β, γ bezeichnen, die vorliegende Base würde demnach als β-Äthylchinolin zu benennen sein.

Normale Phenylvaleriansäure.

Perkin[1]) hat durch Behandeln der aus Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid erhaltenen Cinnamenylacrylsäure mit Natriumamalgam die Hydrocinnamenylacrylsäure dargestellt, welche er als ein Öl beschreibt und nur unvollständig untersucht hat. Die Cinnamenylacrylsäure wurde einige Zeit, zuletzt bei 100°, mit überschüssigem Natriumamalgam behandelt und so die Hydrosäure als ein Öl erhalten, welches im Exsiccator auch nach längerer Zeit nicht erstarrte. Im Kältegemisch wird dieselbe jedoch gleich fest und bringt dann auch durch Berührung die ölige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Kristallisieren in Form langer, farbloser Blättchen, welche bei 28 bis 29° schmelzen. Man kann die Substanz aus Petroleumäther umkristallisieren, aus dem sie sich im Kältegemisch ohne Veränderung des Schmelzpunktes abscheidet. Diese Hydrocinnamenylacrylsäure ist, wie auch Perkin aus seinen unvollkommen stimmenden Analysen geschlossen, durch Addition von nur 2 At. Wasserstoff entstanden und daher noch eine ungesättigte Verbindung. Fügt man Brom zu der Schwefelkohlenstofflösung der Säure hinzu, so bildet sich ein in Prismen kristallisierendes Additionsprodukt, welches, aus einem Gemenge von Petroleumäther und wenig Chloroform umkristallisiert, den Schmelzpunkt 108 bis 109° zeigte und die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}Br_2O_2$ besitzt: Br gefunden 46,93, berechnet 47,63.

Auch rauchende Bromwasserstoffsäure gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Additionsprodukt.

Während Natriumamalgam nicht imstande ist, die Hydrocinnamenylacrylsäure in eine gesättigte Säure überzuführen, so gelingt dies leicht mit Jodwasserstoff, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß das Natriumamalgam nur das dem Carboxyl zunächst liegende Kohlenstoffpaar mit Wasserstoff versieht.

Zur Darstellung der Phenylvaleriansäure erhitzt man die Hydrocinnamenylacrylsäure mit dem 15fachen Gewicht Eisessigjodwasserstoff während sechs Stunden auf 160°.

Auf Zusatz von Wasser und schwefliger Säure scheidet sich die neue Säure als ein bald erstarrendes Öl ab, und aus der Flüssigkeit kristallisiert beim Stehen noch ein beträchtlicher Teil heraus. Zur

[1]) J. chem. soc. 1877, I. 403.

Analyse wurde die Substanz aus Petroleumäther umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Formel $C_{11}H_{14}O_2$ verlangt C 74,16, H 7,87; gefunden C 73,88, H 7,85.

Die Säure schmilzt bei 58 bis 59°, löst sich nur schwer in heißem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in rhombischen Blättern auskristallisiert. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Das Baryumsalz ist schwer, das Silbersalz unlöslich.

Die Phenylvaleriansäure gibt beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure sowohl in der Kälte als auch bei 100° ein schwer erstarrendes Nitroprodukt. Bei der Reduktion verwandelte sich dies in ein rotes Öl, welches vollkommen in Säuren und in verdünnter Sodalösung in der Kälte löslich war. Es hatte sich also kein Körper vom Charakter des Hydrocarbostyrils gebildet.

Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, daß die Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbindet, wie es scheint, aber nicht mit entfernteren. In dem Schluß dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht notwendig; so bildet sich z. B. direkt ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alkohols, eines Aldehyds oder einer Ketongruppe (CO) vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören.

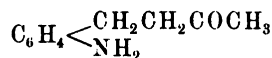
Über das Resultat dieser Versuche, welche schon in Angriff genommen sind, soll nächstens berichtet werden.

---

137. Mit O. R. Jackson: Über die Synthese des Methylketols, eines Isomeren des Skatols.

(München; Ber. 13, 187 [1880].)

Am Schlusse der Mitteilung über die Synthese von Äthylchinolin haben wir angegeben, daß das Orthoamidophenyläthylmethylketon,



$$C_6H_4<^{CH_2CH_2COCH_3}_{NH_2}$$

eine innere Kondensation unter Bildung einer chinolinähnlichen Base erleidet und dabei die Vermutung ausgesprochen, daß ein Keton, in welchem die Carboxylgruppe an der zweiten Stelle der Seitenkette befindlich ist, ein entsprechendes Verhalten zeigen würde. Dies hat sich nun auch vollständig bestätigt.

Als Ausgangsmaterial diente das Methylketon der Phenylessigsäure, welches nach Radziszewski[1]) leicht durch Erhitzen eines Gemenges von phenylessigsaurem und essigsaurem Kalk erhalten werden kann. Das bei dieser Operation resultierende Produkt wurde fraktioniert und der bei 210 bis 220° übergehende Teil sehr allmählich in mit Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende, ölige Nitroprodukt wurde darauf erst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron in der Kälte gewaschen und endlich ohne weitere Reinigung mit Ammoniak und Zinkstaub am Rückflußkühler etwa 2 Stunden bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Als nun ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde, destillierte bei abwärts geneigtem Kühler eine milchige Flüssigkeit von starkem Indolgeruch über, welche sich bald unter Abscheidung farbloser Blättchen und Nadeln aufklärte. Die Substanz wurde aus heißem Wasser umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und der Analyse unterworfen. 0,210 g Substanz gaben folgende Resultate: die Formel C_9H_9N verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	82,44	81,95
H	6,87	7,03

Der Körper ist also isomer mit Skatol, unterscheidet sich aber in vielen Beziehungen sowohl von dem Skatol als auch von dem Indol. Wir haben ihn daher in Anbetracht seiner Entstehungsweise Methylketol genannt.

Das Methylketol ist in heißem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten größtenteils in Form von Nadeln oder Blättchen ab, welche große Ähnlichkeit mit dem Skatol zeigen. Von dieser Substanz unterscheidet es sich indessen sofort durch den indolartigen Geruch, da das Skatol eigentlich keinen charakteristischen Geruch besitzt und nur, besonders beim Kochen mit Wasser, stechend riecht. Ferner färbt das Methylketol einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot, genau so wie Indol, während Skatol diese Reaktion nicht zeigt. Das Methylketol schmilzt bei 59°, bei stärkerem Erhitzen destilliert es ohne Zersetzung über. In kalter Salzsäure löst es sich leicht ohne Veränderung und gibt mit Platinchlorid ein in Nadeln kristallisierendes Doppelsalz, wodurch es sich sowohl vom Indol als vom Skatol unterscheidet, bei denen die basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt sind. Die wässerige, mit Pikrinsäure versetzte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure sehr feine, gelbrote Nadeln einer Pikrinsäureverbindung ab, ebenso wie dies Indol und Skatol tun. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure tritt eine Zersetzung ein, indem sich die Flüssigkeit rot färbt, ein Verhalten, welches ebenfalls auch dem Indol und Skatol zukommt. Auf Zusatz einer Spur von Bromwasser oder einer angesäuerten Lösung von Chlorkalk tritt eine augenblicklich

[1]) Ber. 3, 198.

Analyse wurde die Substanz aus Petroleumäther umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Formel $C_{11}H_{14}O_2$ verlangt C 74,16, H 7,87; gefunden C 73,88, H 7,85.

Die Säure schmilzt bei 58 bis 59°, löst sich nur schwer in heißem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in rhombischen Blättern auskristallisiert. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Das Baryumsalz ist schwer, das Silbersalz unlöslich.

Die Phenylvaleriansäure gibt beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure sowohl in der Kälte als auch bei 100° ein schwer erstarrendes Nitroprodukt. Bei der Reduktion verwandelte sich dies in ein rotes Öl, welches vollkommen in Säuren und in verdünnter Sodalösung in der Kälte löslich war. Es hatte sich also kein Körper vom Charakter des Hydrocarbostyrils gebildet.

Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, daß die Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbindet, wie es scheint, aber nicht mit entfernteren. In dem Schluß dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht notwendig; so bildet sich z. B. direkt ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alkohols, eines Aldehyds oder einer Ketongruppe (CO) vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören.

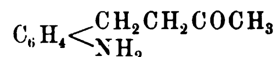
Über das Resultat dieser Versuche, welche schon in Angriff genommen sind, soll nächstens berichtet werden.

---

137. Mit O. R. Jackson: Über die Synthese des Methylketols, eines Isomeren des Skatols.

(München; Ber. 13, 187 [1880].)

Am Schlusse der Mitteilung über die Synthese von Äthylchinolin haben wir angegeben, daß das Orthoamidophenyläthylmethylketon,



$$C_6H_4<^{CH_2CH_2COCH_3}_{NH_2}$$

eine innere Kondensation unter Bildung einer chinolinähnlichen Base erleidet und dabei die Vermutung ausgesprochen, daß ein Keton, in welchem die Carboxylgruppe an der zweiten Stelle der Seitenkette befindlich ist, ein entsprechendes Verhalten zeigen würde. Dies hat sich nun auch vollständig bestätigt.

anlaßte mich, Versuche anzustellen, ob die Methylgruppe des Orthonitrotoluols, des am leichtesten zugänglichen Orthonitroderivates, nicht auf irgend eine Weise reaktionsfähiger gemacht werden könne.

Es hat diese Aufgabe eigentümliche Schwierigkeiten, weil die Nitrogruppe in der Orthostellung schützend auf die Methylgruppe einwirkt. Wachendorff[1]) hat dies zu seinem Leidwesen erfahren, als er durch Einwirkung von Chlor resp. Brom bei höherer Temperatur das Orthonitrobenzylchlorid darstellen wollte. Er erhielt anstatt dessen Substanzen, welche die Halogene im Benzolkern enthalten. Unter den Produkten, die er durch Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol erhalten hat, war ein Körper ausgezeichnet durch seine Kristallisationsfähigkeit und seine auffallenden Eigenschaften. Er fand für denselben die Zusammensetzung eines Dibromnitrotoluols, fand aber zu gleicher Zeit, daß der Körper in Alkalien löslich ist.

Als ich nun die Versuche von Wachendorff wiederholte, erhielt ich diesen Körper mit der größten Leichtigkeit und in beträchtlicher Menge.

Man braucht das Orthonitrotoluol nicht einmal, wie es Wachendorff getan hat, mit dem Brom in ein Rohr einzuschließen und auf 160° zu erhitzen, es genügt, in das auf 170° erhitzte Orthonitrotoluol Brom eintröpfeln zu lassen. Unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure tritt eine Reaktion ein, welche so viel Wärme erzeugt, daß man dieselbe bei Anwendung größerer Quantitäten, z. B. 200 g, nicht durch äußeres Erhitzen zu unterstützen braucht. Nachdem in dieser Weise 2 At. Brom eingetragen waren, wurde die Operation unterbrochen, und die nach dem Erkalten vollständig kristallinisch erstarrte Masse in der Wärme mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt.

Auf Zusatz von Säure schied sich aus der von dem unangegriffenen Nitrotoluol abfiltrierten Flüssigkeit ein gelblich weißer, käsiger Niederschlag ab, welcher zur Reinigung durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz übergeführt wurde. Die Lösung wurde von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltriert und dann mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene weiße Niederschlag wurde endlich aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 225° und erwies sich in ihrem Verhalten als durchaus identisch mit dem von Wachendorff erhaltenen Körper.

Betrachtet man die empirische Zusammensetzung des Dibromnitrotoluols genauer, so ergibt sich, daß dasselbe isomer ist mit der Dibromanthranilsäure:



$$C_6H_2Br_2NO_2CH_3 \quad \text{und} \quad C_6H_2Br_2NH_2COOH.$$

Die Leichtigkeit, mit der die Substanz sich in Alkalien löst, legte nun die Vermutung nahe, daß sie nicht, wie Wachendorff meinte,

[1]) Lieb. Ann. 185, 259.

ein gebromtes Nitrotoluol, sondern eine gebromte Anthranilsäure war, und in der Tat wurde auch durch Behandeln derselben mit Natriumamalgam in glatter Weise Anthranilsäure erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in wenig Natronlauge gelöst und in der Kälte einen Tag mit Natriumamalgam behandelt. Die bräunliche Flüssigkeit wurde darauf mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kupfer versetzt, wobei sich der charakteristische grüne Niederschlag von anthranilsaurem Kupfer bildete. Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelkupfer abfiltrierte Flüssigkeit eingedunstet. Die dabei ausgeschiedene braun gefärbte Kristallmasse wurde durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Die so erhaltene Säure schmolz bei 142°, die reine Säure bei 145°. Durch salpetrige Säure wurde die Substanz in Salicylsäure und durch Erhitzen mit Kalk in Anilin übergeführt, wodurch der Beweis der Identität der vorliegenden Substanz mit der Anthranilsäure erbracht ist. In bezug auf die Stellung der Bromatome in der Bibromanthranilsäure ist zu bemerken, daß Hübner[1]) eine Dibromanthranilsäure vom Schmelzpunkt 196° durch Nitrieren einer Dibrombenzoesäure erhalten hat und außerdem[2]) eine damit isomere durch Nitrieren der Parametabrombenzoesäure vom Schmelzpunkt 225°, von der er es dahingestellt sein läßt, ob sie ein Derivat der Anthranilsäure ist. Die Übereinstimmung im Schmelzpunkt macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß die von Wachendorff und Hübner erhaltenen Substanzen identisch sind und daß diese Säure daher als eine

Parametabromorthoamidobenzoesäure

zu bezeichnen ist.

Die erste Frage, die sich bei Betrachtung dieser höchst auffälligen Reaktion darbietet, ist die, ob es die Orthostellung ist, welche den nicht normalen Verlauf derselben bedingt. Aus den Versuchen von Wachendorff scheint hervorzugehen, daß dieselbe bejaht werden muß, da er bei Bromierung von Para- und Metaderivaten keine ähnlichen, in Alkalien lösliche Körper erhalten hat.

Die Orthostellung bedingt also den Austausch zwischen dem Sauerstoff der Nitrogruppe und dem Wasserstoff der Methylgruppe.

Wie diese Wanderung zustande kommt, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden: man könnte sich denken, daß als Zwischenprodukt ein nitriertes Benzylbromid gebildet wird, welches durch Einwirkung der Nitrogruppe in Anthranilsäure übergeht, ebenso wie Benzylchlorid durch Salpetersäure in Benzoesäure übergeführt wird. Eine gewisse Ähnlichkeit besteht wohl zwischen dieser Reaktion und

[1]) Zeitschrift f. Chem., N. F. 7, 65. Handwörterbuch, S. 1059. — [2]) Ber. 10, 1706.

den Vorgängen bei der sog. Nitrofuchsinschmelze, wo auch die Nitrogruppe das Methyl eines Toluidins oxydiert, und endlich mag noch hingewiesen sein auf die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduktion gewisser Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure und ebenso auf die Bildung von Dichloramidophenol bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosophenol.

---

141. O. R. Jackson: Über das Methylketol.

(München; Ber. **14**, 879 [1881].)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer habe ich die Untersuchung des Methylketols, dessen Synthese wir gemeinschaftlich veröffentlicht haben [1]), weiter fortgesetzt. Es hat sich dabei als wesentliches Resultat herausgestellt, daß das Methylketol eine sekundäre Base und aller Wahrscheinlichkeit nach ein Homologes des Indols ist.

Methylketol.

Das Methylketol wurde im wesentlichen nach der früher angegebenen Vorschrift dargestellt. Das Benzylmethylketon wird in die vierfache Menge mit Eis abgekühlter, sehr stark rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen eingetragen, so daß keine Spur roter Dämpfe zu bemerken ist. Die Flüssigkeit wird darauf in Eiswasser gegossen, mit kristallisierter Soda neutralisiert, und das Öl mit Äther aufgenommen. Das nach dem Verdunsten des Äthers gewonnene Gemisch von Nitroprodukten wird dann direkt mit Ammoniak und Zinkstaub behandelt. Hierbei tritt eine lebhafte Wärmeentwickelung ein, so daß man ohne äußeres Erwärmen vorsichtig umschütteln muß; schließlich erhitzt man eine halbe Stunde am Rückflußkühler, um das Ammoniak möglichst wegzutreiben und destilliert das gebildete Methylketol im Dampfstrom über. In dem Rückstand ist eine nicht flüchtige Substanz enthalten, welche sich durch Äther extrahieren läßt und nach dem Verjagen desselben ein sich an der Luft oxydierendes und mit Säuren verharzendes Öl bildet. Die Ausbeute an Methylketol beträgt 15 Proz. von dem angewendeten Keton.

Das Methylketol ist, wie früher angegeben, in heißem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten größtenteils in Nadeln aus.

In Äther und Alkohol ist es sehr leicht löslich, aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in Blättchen. Schmelzpunkt 59°. Es färbt einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenholzspan rot und riecht ähnlich wie Indol, aber nicht so intensiv. Es gibt ferner ebenso wie Indol eine Pikrinsäureverbindung, die schon früher beschrieben worden

[1]) Ber. **13**, 187.

ist, und wird durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Rotfärbung teilweise zersetzt. Dagegen unterscheidet es sich vom Indol wesentlich durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure, indem die Lösung desselben sich gelb färbt und nach einiger Zeit einen amorphen, gelben, pulverigen Bodensatz absetzt.

Gegen Platinchlorid ist es aber viel beständiger, und es gelingt leicht, ein Doppelsalz zu erhalten.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure scheiden sich gelbe Nadeln des Doppelsalzes aus. Zur Analyse wurden die Kristalle mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für $(C_9H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 3H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
Pt	27,06	27,00	27,30

Das Doppelsalz wird schon durch kaltes Wasser in die Bestandteile zerlegt. Beim Kochen damit färbt sich die Lösung tief rot unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Die Dampfdichte des Methylketols, im Diphenylamindampf genommen — worin es lebhaft siedet — stimmt nach einer Bestimmung, die ich der Güte des Herrn Prof. V. Meyer verdanke, mit der einfachen Formel C_9H_9N überein.

Acetylmethylketol.

Methylketol wird von Essigsäureanhydrid nur schwierig angegriffen und färbt sich beim Kochen damit rot. Letzterer Übelstand tritt bei der Anwendung von essigsaurem Natron in geringerem Maße auf und es wurde daher zur Darstellung der Acetylverbindung das Methylketol mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid und etwas essigsaurem Natron sechs Stunden lang gekocht. Nach Zusatz von Alkohol und Verjagen des Essigsäureanhydrides scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine amorphe, braune Masse ab, aus der eine geringe Menge Alkohol eine dunkel gefärbte, leichter lösliche Substanz aufnimmt unter Hinterlassung der Acetylverbindung in beinahe reinem Zustande. Zu weiterer Reinigung wird dieselbe aus heißem Benzol umkristallisiert, worin sie leicht löslich ist, und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen, farblosen, bei 195 bis 196° schmelzenden Nadeln ab. Die Ausbeute an nicht umkristallisierter Substanz betrug etwas mehr als die Hälfte des Methylketols.

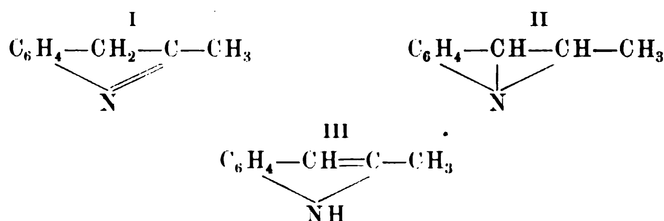
Die Analyse gab:

	Berechnet für $C_9H_8N \cdot C_2H_3O$	Gefunden
C	76,30	76,69 Proz.
H	6,36	6,74 „

Die in Alkohol leichter lösliche Substanz wurde als eine halbfeste, rötliche Masse erhalten, konnte aber der geringen Menge wegen nicht untersucht werden.

Das Acetylmethylketol ist in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht löslich. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, indem es sich in konzentrierter Salzsäure zwar löst, aber durch Wasser wieder abgeschieden wird. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein Doppelsalz, welches ebenfalls von Wasser zerlegt wird.

Die Schwierigkeit, mit welcher das Methylketol sich acetylieren läßt, erscheint bei der, wenn auch nur schwachen, Basizität desselben auffallend, und man könnte auf den Gedanken kommen, daß die Substanz den Stickstoff tertiär gebunden enthält und nur durch eine Umlagerung die Bildung einer Acetylverbindung gestattet. Es müßte dann bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrides das Methylketol aus der Form I oder II in die Form III übergehen:



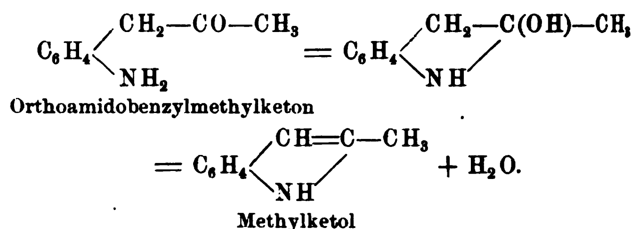
Durch kochende Natronlauge wird das Acetylmethylketol nicht verändert, kocht man es dagegen mit konzentrierter Salzsäure einige Minuten, so zeigt sich nach dem Neutralisieren die Gegenwart von regeneriertem Methylketol durch den Geruch und die Fichtenholzreaktion. Da das Acetylmethylketol unter diesen Umständen wieder Methylketol bildet, so müßte bei der Zerlegung desselben die oben erwähnte Umlagerung im umgekehrten Sinne stattfinden, eine Annahme, die vorläufig etwas Gezwungenes hat und es ratsam erscheinen läßt, bis auf weiteres das Methylketol als Imidosubstanz zu betrachten, deren schwierige Acetylierung von der eigentümlichen Natur des Ringes abhängt. Das Verhalten des Methylketols stimmt in dieser Beziehung übrigens vollständig mit den Beobachtungen überein, welche Baeyer bei der Acetylierung des Indols [1]) gemacht hat.

Auch das Indol acetyliert sich äußerst schwierig und liefert dabei zwei verschiedene Substanzen, ein Verhalten, durch welches Baeyer zu ähnlichen Zweifeln über die Konstitution des Indols angeregt worden ist, wie die hier ausgesprochenen.

Betrachtet man nun das Methylketol, gestützt auf die obige Auseinandersetzung, als eine Imidosubstanz, so ist die Bildung desselben aus dem Orthonitrobenzylmethylketon folgendermaßen zu erklären. Die aus der Nitrogruppe entstehende Amidogruppe greift nur mit einer Affinität in die Carboxylgruppe ein und erzeugt so eine Hydroxylverbindung, welche unbeständiger Natur ist und von selbst unter

[1]) Ber. 12, 1314.

Wasserabspaltung zwischen den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen in das Methylketol übergeht:



Diese Formel des Methylketols, welche die Existenz eines doppelt gebundenen Kohlenstoffpaares erfordert, läßt die Möglichkeit einer Addition von Brom oder Wasserstoff voraussehen. In der Tat nimmt auch eine Lösung des Methylketols in Chloroform Brom unter Entfärbung auf, die Lösung bleibt aber nur einen Augenblick klar und wird in kurzem unter Bromwasserstoffentwickelung fuchsinrot. Glatter verhält sich, wie vorauszusehen war, die Acetylverbindung. Brom gibt mit einer ätherischen Lösung derselben einen ziegelroten Niederschlag, welcher unbeständig ist, und, gleich abfiltriert und kurze Zeit im Vakuum getrocknet, bei der Analyse einen Bromgehalt zeigte, der um etwa 8 Proz. zu niedrig für den eines Dibromides war. Reduktionsmittel verändern die Acetylverbindung nicht, während das Methylketol leicht in eine um zwei Wasserstoffatome reichere Basis übergeht.

Hydromethylketol.

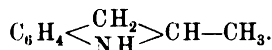
Durch Natriumamalgam wird das Methylketol nicht verändert, in saurer Lösung dagegen, am leichtesten mit Zinn und Salzsäure, wird es leicht reduziert. Zu diesem Zwecke erwärmt man das Methylketol in konzentrierter, salzsaurer Lösung mit überschüssigem Zinn auf dem Wasserbade kurze Zeit, bis eine Probe, mit Natronlauge übersättigt, nicht mehr die Fichtenholzreaktion zeigt, übersättigt dann mit Natronlauge und destilliert mit Dampf, womit die neue Base äußerst leicht übergeht. Zur Analyse wurde das Öl mit Äther aufgenommen, und der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers in das Platindoppelsalz übergeführt, welches in kleinen, gelben Nadeln ausfällt. Das Rohprodukt war rein — (Pt berechnet 29,06; gefunden 29,09). Es läßt sich nicht aus Wasser umkristallisieren wegen Zersetzung, wohl aber aus Salzsäure ($^1/_2$ konz. Säure), woraus es in kompakten, orangegelben Nadeln kristallisiert.

Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab:

	Berechnet für $(C_9H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II	
C	31,86	32,06	32,40	Proz.
H	3,54	3,72	3,66	„
Pt	29,06	28,50	28,74	„

Das Hydromethylketol ist ein farbloses Öl, schwerer als Wasser, mit stechendem, sehr charakteristischem Geruch, wodurch es an das ähnlich konstituierte Piperidin erinnert. Es ist eine starke Basis, löst sich schon in verdünnter Essigsäure, mit Salzsäure gibt es ein kristallinisches Salz, welches man am leichtesten erhält durch Fällen einer ätherischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure, wobei es sich als eine gummiartige, beim Reiben festwerdende Masse ausscheidet.

Durch die unten beschriebenen Acetyl- und Nitrosoverbindungen ist es als sekundäre Basis charakterisiert, und seine Konstitution daher



$$C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}CH-CH_3.$$

Acetylhydromethylketol.

Essigsäureanhydrid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Hydromethylketol ein. Die Reaktion wurde durch kurzes Kochen mit überschüssigem Anhydrid zu Ende geführt, dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen und nach dem Neutralisieren des größten Teils der freien Essigsäure mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen der getrockneten ätherischen Lösung blieb ein in einer Kältemischung leicht und vollständig erstarrender Sirup zurück. Die fest gewordene Masse läßt sich aus Ligroin umkristallisieren, in welcher Weise man nach der Entfernung der zuerst ausgeschiedenen, noch etwas bräunlich gefärbten Anteile, schneeweiße, konzentrisch gruppierte Nadeln erhält.

Die Analyse gab:

	Berechnet für $C_9H_{10}N . C_2H_3O$	Gefunden
C	75,43	75,41 Proz.
H	7,43	7,68 „

In den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist es leicht löslich. In Ligroin ist es nicht sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 55 bis 56°. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich selbst in nicht konzentrierter Salzsäure, nicht in verdünnter Essigsäure. Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Nitrosohydromethylketol.

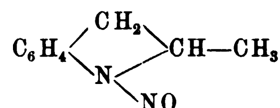
Zu einer salzsauren Lösung der Basis wurde etwas weniger als die berechnete Menge salpetrigsaures Natron zugesetzt, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein beim Abkühlen leicht erstarrender Sirup zurück. Die fest gewordene, schon beinahe reine Substanz wurde ein paarmal aus Ligroin umkristallisiert, wobei es zweckmäßig ist, einen Kristall hinzuzufügen, weil die Substanz sonst größtenteils als ein allmählich erstarrendes Öl ausfällt.

Die Analyse gab:

	Berechnet für $C_9H_{10}N.NO$	Gefunden
N	17,28	17,72

Die Substanz ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in kochendem Ligroin leicht löslich, beim Erkalten scheidet sie sich fast vollständig in kompakten, gelben Kristallen aus, die bei 54 bis 55° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe und mit Phenol und Schwefelsäure gibt sie die Liebermannsche Reaktion. In konzentrierter Salzsäure löst sie sich mit roter Farbe, bei der Reduktion der salzsauren Lösung mit Zinn erhält man das ursprüngliche Hydromethylketol, durch den Geruch erkennbar, und Ammoniak, welches durch die in Oktaedern kristallisierte Platinchloridverbindung nachgewiesen wurde.

Dieses Verhalten charakterisiert das Hydromethylketol als sekundäre Basis, wonach der Nitrosoverbindung die Formel



zukommt.

Die auffallende Verschiedenheit, welche das Methylketol diesem Reagens gegenüber zeigt, dürfte wohl, wenn die oben adoptierte Formel des Methylketols richtig ist, der viel stärker ausgesprochenen Basizität des Hydromethylketols zuzuschreiben sein.

Oxydation des Methylketols durch Kaliumpermanganat.

Das Methylketol wird von alkalischer Permanganatlösung sehr leicht oxydiert und dabei in Acetylorthoamidobenzoesäure verwandelt. Zur Darstellung derselben versetzt man eine bei 40° gesättigte, wässerige Lösung der Basis mit etwas Natronlauge und fügt dann eine Permanganatlösung dazu, bis die Flüssigkeit einige Minuten dunkelgrün bleibt. Nach der Zerstörung des Kaliummanganats durch Erwärmen mit etwas Alkohol wird die Lösung filtriert, genau neutralisiert und durch Eindampfen möglichst konzentriert. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich die Acetylorthoamidobenzoesäure als Kristallbrei aus, der zur weiteren Reinigung in Ammoniak gelöst und mit Tierkohle gekocht wird. Auf Zusatz einer Säure fällt die Säure beinahe farblos aus. Die Reaktion ist eine ziemlich glatte, da die erhaltene Säure fast ebensoviel an Gewicht beträgt wie das angewendete Methylketol.

Die Analyse der aus Wasser umkristallisierten Substanz gab:

	Berechnet für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
C	60,33	59,99
H	5,03	5,38

Die Analyse des Silbersalzes gab:

	Berechnet für $C_9H_8NO_3Ag$	Gefunden I	Gefunden II
Ag	37,76	37,43	37,84

In heißem Wasser ist die Säure ziemlich leicht, in kaltem nur wenig löslich. In Alkohol, Äther und Eisessig ist sie leicht löslich. Aus Wasser kristallisiert sie meistens in Blättchen, auch in Nadeln, oft auch in runden Kristallaggregaten. Der Schmelzpunkt liegt bei 179 bis 180°. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften und gibt mit Platinchlorid kein Doppelsalz. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird sie leicht und glatt in Anthranilsäure und Essigsäure gespalten. Die Bildung von beiden wurde durch die Analysen der Silbersalze konstatiert, die Anthranilsäure auch durch den Schmelzpunkt (143 bis 144°) und durch die Eigenschaften der verschiedenen Metallsalze und des salzsauren Salzes.

Da die oben beschriebenen Eigenschaften der Säure vollständig mit den Beobachtungen übereinstimmen, welche Bedson und King[1]) an der durch Oxydation des Orthoacettoluids erhaltenen Acetylorthoamidobenzoesäure gemacht haben, so stellte ich zum Vergleich diese Säure dar, und zwar der Einfachheit wegen durch Acetylierung der Anthranilsäure.

Gleiche Moleküle Anthranilsäure und Essigsäureanhydrid wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander ein. Die Einwirkung wurde durch etwa einstündiges Erhitzen im Ölbade bei 130° zu Ende geführt, dann, um irgend unveränderte Anthranilsäure zu entfernen, die Masse mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, in Ammoniak gelöst und wieder mit Säure ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser, wobei ein wenig ungelöst blieb, vielleicht die Diacetylverbindung von Bedson und King, war die Säure rein. Sie war in Nadeln kristallisiert, wurde aber auch in Blättchen erhalten und zeigte die Löslichkeit sowie den Schmelzpunkt der aus Methylketol gewonnenen Säure. Sie gab ferner mit Bromwasser dieselbe gebromte Säure (s. unten). Eine neutrale ammoniakalische Lösung der nach beiden Methoden gewonnenen Säuren gab mit Metallsalzen dieselben Reaktionen, mit salpetersaurem Silber einen weißen, kristallinischen Niederschlag, aus verdünnten Lösungen zu Rosetten vereinigte Nadeln, mit Chlorbaryum keine Fällung, beim Verdunsten runde Kristallaggregate, mit Bleiacetat einen weißen, in heißem Wasser etwas löslichen Niederschlag, mit Kupferlösung in konzentrierter Lösung anfangs einen amorphen, hellgrünen Niederschlag, welcher bald kristallinisch wird, unter dem Mikroskope Nadeln, in verdünnterer Lösung anfangs keine Fällung oder Trübung, beim Reiben einen kristallinischen Niederschlag. Bedson und King geben nur eine Trübung an. Die Lösung der aus Methylketol gewonnenen Säure gab ferner mit Zn-, Cd-, Ferro-, Mn-, Ni-Salzen keine Fällung.

Aus dem Vergleiche der durch Oxydation des Methylketols und durch Acetylierung der Anthranilsäure gewonnenen Säuren geht daher

[1]) Journ. chem. soc. 1880, 752.

unzweifelhaft hervor, daß dieselben mit der von Bedson und King durch Oxydation des Orthoacettoluids erhaltenen Acetylorthoamidobenzoesäure identisch sind. Die im folgenden beschriebenen Versuche mit der aus Methylketol erhaltenen Säure wurden angestellt, ehe die Konstitution derselben erkannt wurde; ich führe sie der Vollständigkeit wegen an, beabsichtige aber, das Studium der Acetylorthoamidobenzoesäure nicht weiter fortzusetzen.

Monobromacetylorthoamidobenzoesäure.

Acetylorthoamidobenzoesäure, mit Bromwasser kurze Zeit stehen gelassen oder Bromdämpfen ausgesetzt, gibt glatt ein Monobromsubstitutionsprodukt. Das Rohprodukt ist schwach rötlich gefärbt, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Entfärbung der Lösung mit Tierkohle erhält man es in feinen, weißen Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind als die ursprüngliche Säure. Die Säure schmilzt bei 214 bis 215⁰, wenn man schnell erhitzt, erhitzt man langsam, so wird der Schmelzpunkt wegen partieller Zersetzung niedriger gefunden. Da kein Spaltungsversuch gemacht worden ist, ist die Stellung des Bromatoms nicht anzugeben.

Die Analyse gab:

	Berechnet für $C_9H_8BrNO_3$	Gefunden
Br	31,01	30,77

Wie oben angegeben, wurde dieselbe Säure (Schmp. 214 bis 215⁰) aus der synthetischen Acetylamidobenzoesäure erhalten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetylorthoamidobenzoesäure.

Ein Teil Säure wurde mit dem dreifachen Gewicht (etwa 2 Mol.) Phosphorpentachlorid gut gemischt, etwas Phosphoroxychlorid zugesetzt und mit aufsteigendem Rohr kurze Zeit erhitzt, bis die Masse vollkommen flüssig war. Nach der Zersetzung der Phosphorverbindungen mit Wasser blieb eine braune, feste Substanz zurück, woraus nach mehrmaligem Umkristallisieren aus kochendem Wasser — wobei bedeutender Verlust stattfindet, ohne daß aber Salzsäure in Lösung ging — eine Säure in schönen, gelblichen Nadeln erhalten wurde.

Die Analyse gab:

	Berechnet für $C_9H_7Cl_2NO_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	43,55	43,40	43,50
H	2,82	3,38	3,38
Cl	28,63	28,42	28,71

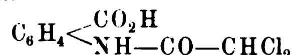
Die Verbrennungen sind mit demselben Präparat gemacht, die Chlorbestimmungen mit zwei verschiedenen Präparaten.

Die Analyse des Silbersalzes — welches aus einer neutralen, am-

moniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber anfangs als käsiger, bald kristallinisch werdender Niederschlag ausfällt — gab durch Fällen als Chlorsilber:

	Berechnet für $C_9H_6Cl_2NO_3Ag$	Gefunden
Ag	30,42	29,77

Die Säure ist in Wasser schwerer löslich als die ursprüngliche Säure, schmilzt nicht ganz scharf bei 173°. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften, wird durch Salzsäure erst bei 160° mit Leichtigkeit gespalten — und liefert dabei Anthranilsäure, aber keine Essigsäure, wonach man ihr die Formel



zuschreiben muß.

Wenn man bei der Darstellung der Substanz nach der Zersetzung der Phosphorverbindungen mittelst Wasser das Umkristallisieren aus Wasser vermeidet und die Reinigung durch fraktioniertes Fällen der Chloroformlösung mit Ligroin vornimmt, so erhält man ein schwach gelbes, in Warzen kristallisierendes Produkt, welches die Zusammensetzung $C_9H_8ClNO_3$ zeigte.

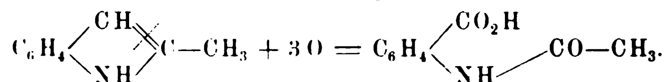
	Berechnet für $C_9H_8ClNO_3$	Gefunden
C	50,59	50,97
H	3,75	4,28
Cl	16,63	16,69

Bei der Schmelzpunktsbestimmung backt sich die Substanz bei etwa 135 bis 140° zusammen — beim weiteren Erhitzen bis 200° zersetzt sich dieselbe teilweise, ohne vorher flüssig zu werden.

Da durch Umkristallisieren derselben aus Wasser die oben beschriebene, zweifach gechlorte Säure erhalten wird, während in der Mutterlauge eine chlorfreie Säure mit den Eigenschaften der Acetylorthoamidobenzoesäure zurückbleibt, so besteht die Substanz wahrscheinlich aus einem zusammenkristallisierenden Gemisch der beiden Säuren.

Bemerkenswert ist die Bildung eines Derivates der Dichloressigsäure durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Acetylverbindung; möglicherweise wird dieselbe dadurch bewirkt, daß das Chlor des Acetylorthoamidobenzoylchlorids auf die Acetylgruppe chlorierend einwirkt, wobei zu untersuchen wäre, ob die Orthostellung von Einfluß ist.

Was endlich die Bildung der Acetylorthoamidobenzoesäure durch Oxydation des Methylketols betrifft, so stellt sich dieselbe einfach bei der oben angenommenen Formel als eine Sprengung des Indolringes an dem doppeltgebundenen Kohlenstoffpaar heraus:



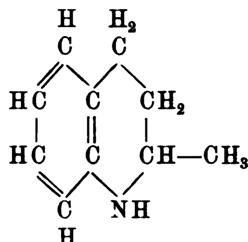
Eigentümlich ist bei dieser Reaktion, daß nicht nur kein Kohlenstoffatom durch Oxydation abgesprengt wird, sondern auch, daß eine Acetylverbindung entsteht, wofür meines Wissens kein Beispiel bekannt ist.

---

142. O. R. Jackson: Über ein Tetrahydromethylchinolin.

(München; Ber. **14**, 889 [1881].)

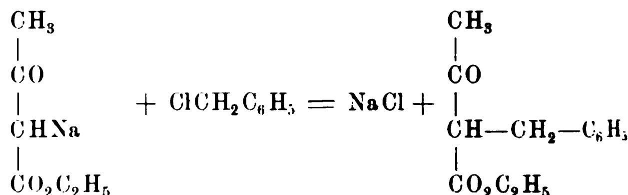
In einer früheren Mitteilung[1]) in Gemeinschaft mit Prof. Baeyer wurde die Bildung einer chinolinähnlichen Substanz durch Nitrierung und Amidierung des Methylphenäthylketons kurz erwähnt. Seitdem habe ich den Körper analysiert und es hat sich herausgestellt, daß er die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$ besitzt, er entspricht daher dem Hydromethylketol und es kommt ihm die Formel



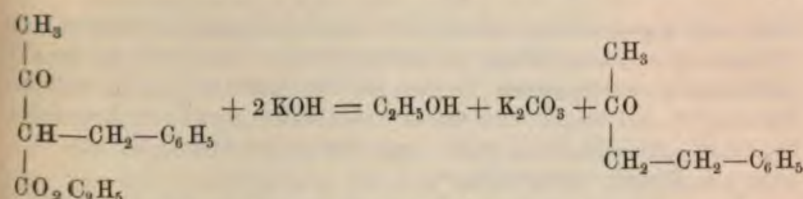
zu. Merkwürdig ist es, daß die Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub so weit geht, da das Methylketol unter diesen Umständen nicht in Hydromethylketol übergeht.

Darstellung des Methylphenäthylketons.

Das Methylphenäthylketon ist von Ehrlich[2]) dargestellt worden durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Natracetessigester und nachheriges Verseifen des entstehenden Benzylacetessigesters nach den Gleichungen:

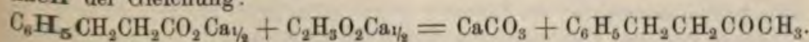


[1]) Ber. **13**, 115. — [2]) Lieb. Ann. **187**, 11.



$$CH_3-CO-CH(CH_2-C_6H_5)-CO_2C_2H_5 + 2\,KOH = C_2H_5OH + K_2CO_3 + CH_3-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

Die Reaktion scheint aber keine glatte zu sein und da mir Zimtsäure zu Gebote stand, zog ich vor, das Keton durch Destillation eines Gemisches von hydrozimtsaurem und essigsaurem Kalk darzustellen, nach der Gleichung:



$$C_6H_5CH_2CH_2CO_2Ca_{1/2} + C_2H_3O_2Ca_{1/2} = CaCO_3 + C_6H_5CH_2CH_2COCH_3.$$

Es wurde etwa die doppelte Menge der Theorie an essigsaurem Kalk angewendet und das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt. Nach mehrmaligem Fraktionieren ging fast alles bei 233 bis 234° (Barometerstand 725 mm) über, also mit dem angegebenen Siedepunkt (235 bis 236°) übereinstimmend. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel der Zimtsäure.

Darstellung des Tetrahydromethylchinolins.

Das Keton wurde mit rauchender Salpetersäure bei —15° nitriert und weiter in derselben Weise wie bei der Darstellung des Methylketols behandelt.

Da die Reduktion so weit geht, wird man wohl die bequemere Reduktionsmethode mit Zinn und Salzsäure brauchen können. Die Basis geht mit den Wasserdämpfen als Öl über, welches mit Äther aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit Ätzkali getrocknet und durch Einleiten von Salzsäuregas die Basis als salzsaures Salz gefällt. Das wesentlich reine Salz betrug etwa ein Viertel des angewendeten Ketons. Zur Analyse wurde das Salz aus einer alkoholischen Lösung durch Äther gefällt und so in schneeweißen, konzentrisch gruppierten Nadeln erhalten.

Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N\,.\,HCl$	Berechnet für $C_{10}H_{13}N\,.\,HCl$	Gefunden
C	66,12	65,39	65,02
H	6,61	7,63	8,04
Cl	19,55	19,35	19,34

Die Analyse der freien Basis gab nur für den Wasserstoff mit der Formel $C_{10}H_{13}N$ stimmende Zahlen.

Das Tetrahydromethylchinolin ist ein Öl mit nicht sehr intensivem, etwas süßlichem Geruch. Der Siedepunkt wurde bei 243 bis 246° gefunden (mit etwa 1 bis 2 g Substanz bestimmt, Thermometer ganz im Dampf, Barometerstand 699 mm). Das salzsaure Salz ist in Wasser

nicht sehr leicht löslich, kristallisiert daraus in hübschen Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich, in Äther unlöslich. Die Lösung gibt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches aus konzentrierten Lösungen halbfest ausfällt und beim Reiben körnig kristallinisch wird. (Pt: Berechnet für $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ 29,90: gefunden 27,52 Proz.) Es läßt sich nicht aus Wasser umkristallisieren.

Eine salzsaure Lösung der Basis scheidet auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron Öltropfen wahrscheinlich einer Nitrosoverbindung aus. Durch Permanganat in alkalischer Lösung wird die Basis leicht oxydiert. Da ich nur kleine Mengen Substanz hatte, wurden keine Versuche, um die Beziehung zur Chinolingruppe experimentell zu prüfen, angestellt, indessen wird die Untersuchung weiter fortgesetzt.

145a. V. B. Drewsen: Über Abkömmlinge der Paranitrozimtsäure.

(München; Lieb. Ann. **212**, 150 [1882].)

Nachdem es Baeyer[1]) gelungen war, die nahe Verwandtschaft der Zimtsäure zu Indigo durch die leichte Überführbarkeit der Orthonitrophenylpropiolsäure teils in Isatin, teils in Indigo zu konstatieren, schien es von Interesse zu sein, auch die Paranitrozimtsäure einem genaueren Studium zu unterwerfen, um das Verhalten der ungesättigten Seitenkette kennen zu lernen.

Ich unternahm deswegen auf Anregung des Herrn Prof. Baeyer die Untersuchung und teile im folgenden meine Resultate mit.

Paranitrozimtsäure.

Beim Nitrieren der Zimtsäure befolgte ich die Methode von Beilstein und Kuhlberg[2]).

1 Tl. Zimtsäure wurde in kleinen Portionen in 5 Tle. gut gekühlte Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen. Anfangs löst sich die Zimtsäure in der Salpetersäure auf, zuletzt aber nimmt die ganze Flüssigkeit eine breiförmige Konsistenz an. Die Operation läßt sich in ziemlich kurzer Zeit vollenden, wodurch die Temperatur bis 30° steigt, was aber von keinem nachteiligen Einfluß zu sein scheint.

Die Reaktionsmasse wurde dann auf Schnee gegossen und die ausgefällte Säure mit Wasser gewaschen. Das Produkt besteht aus ungefähr gleichen Teilen Ortho- und Paranitrozimtsäure. Zur Trennung wurde die gut getrocknete Substanz in 8 Tln. absolutem Alkohol suspendiert und ein rascher Salzsäurestrom hindurchgeleitet. Der Alkohol erhitzt sich bis zum Sieden und nach einer Stunde ist alles in Lösung gegangen.

---

[1]) Ber. **13**, 2254. — [2]) Lieb. Ann. **163**, 121.

Beim Erkalten scheidet sich der Paraäther in schönen, gelblichweißen Nadeln ab. Der Äther wird zum Zwecke der Reingewinnung entweder aus heißem Alkohol oder noch besser aus Eisessig umkristallisiert. So gereinigt, schmolz der Äther bei 138 bis 139°.

Um den Äther zu verseifen, wurde ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser angewandt, weil Alkalien die Nitrogruppe angreifen. Die Verseifung geht sehr glatt vor sich und kann in kurzer Zeit vollzogen werden. Auf diese Art wird die Paranitrozimtsäure sogleich rein erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 288° gefunden. Tiemann gibt ihn zu 286°, Beilstein und Kuhlberg zu 265° an. Die letzten Forscher haben demnach eine unreine Säure unter den Händen gehabt. Seitdem Baeyer nachgewiesen hat, daß die Orthonitrozimtsäure beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure sich blau färbt, ist ein Mittel geboten, das Vorhandensein von kleinen Mengen Orthosäure bei der Paranitrozimtsäure zu konstatieren.

Dibromid der Paranitrozimtsäure.

Bringt man feingepulverte Paranitrozimtsäure mit gasförmigem oder flüssigem Brom zusammen, so tritt ein Molekül Brom in die Seitenkette ein. Das bei dem Bromieren der Orthonitrozimtsäure beobachtete merkwürdige Verhalten, daß der Einfluß des Sonnenlichtes eine Gewichtszunahme verhindert, wurde bei der Parasäure nicht bemerkt. Das Bromieren geht selbst mit flüssigem Brom ruhig und mit geringer Wärmeentwickelung verbunden vor sich, schmierige Nebenprodukte entstehen nur in sehr untergeordneter Menge. Einmal aus Eisessig umkristallisiert, ist die Substanz gleich rein.

0,2229 g gaben 0,2358 AgBr.

Daraus berechnet sich 45,20 Proz. Br. Die Formel $C_6H_4NO_2$-CHBr-CHBr-COOH verlangt 45,33 Proz. Br.

Die Säure ist einigermaßen leicht löslich in Wasser, jedoch verträgt sie kein längeres Kochen, indem sie sich dabei zersetzt und einen acetylenähnlichen Geruch entwickelt. In Alkohol und Äther löst sie sich leicht, ziemlich in heißem Eisessig, schwer in Benzol und kaum in Ligroin. Aus Eisessig kristallisiert sie in gut ausgebildeten rhombischen Prismen mit brachydiagonalen Flächen. Die Kristalle werden beim Liegen an der Luft undurchsichtig. Der Schmelzpunkt lag bei 217 bis 218°.

Das Kalksalz kristallisiert aus kaltem Wasser in kreuzweise durchwachsenen Nadeln.

0,5862 g lufttrockenes Salz verloren über SO_4H_2 im Vakuum 0,1023 und bei 110° 0,0084 H_2O.

0,4755 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0871 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_9H_6Br_2(NO_2)O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	5,38	5,39
	$9^1/_2 H_2O$	
H_2O	18,67	18,88

Das Barytsalz kristallisiert aus der kalten wässerigen Lösung in schön ausgebildeten klinorhombischen Prismen. Schnell aus der Natriumsalzlösung mittelst $BaCl_2$ ausgefällt, bildet es seideglänzende Fäden. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, in Alkalien dagegen schwer und fällt beim Übersättigen mit Natronlauge in schimmernden Blättchen aus. Sämtliche Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser.

Läßt man das Natriumsalz mit überschüssiger Natronlauge stehen, so löst es sich darin auf, indem sich die Flüssigkeit zu gleicher Zeit schwach braun färbt. Versetzt man, wenn alles in Lösung gegangen ist, die Flüssigkeit mit einer Säure, so werden weiße Flocken ausgefällt, die sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von zwei Körpern erwiesen. Beim Behandeln der abfiltrierten und getrockneten Flocken mit Äther ging das meiste in Lösung; doch blieb ein nicht unbeträchtlicher Teil ungelöst zurück. Der Rückstand war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und kristallisierte aus heißem Eisessig in schönen Blättchen, die den Schmelzpunkt 288° zeigten und sich in jeder Beziehung der Paranitrozimtsäure analog verhielten.

Die ätherische Lösung enthielt Paranitrophenylpropiolsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 198°, der des Äthyläthers, durch Ätherifizierung der Säure mittelst Alkohol und Salzsäure erhalten, bei 126°; ferner zeigte die Substanz die für die Paranitrophenylpropiolsäure charakteristische leichte Überführbarkeit in Paranitrophenylacetylen.

Das Dibromid wurde also mit wässerigen Alkalien einerseits in die entsprechende Phenylpropiolsäure umgewandelt, andererseits wurde die ursprüngliche Paranitrozimtsäure regeneriert.

Mit alkoholischer Kalilauge behandelt, ging das Dibromid quantitativ in Paranitrophenylpropiolsäure über.

Dibromid des Paranitrozimtsäureäthyläthers.

Um den Äther zu erhalten, versuchte ich die Säure nach der gewöhnlichen Methode mittelst Salzsäuregas und Alkohol zu ätherifizieren. Obwohl ich die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der Säure sehr lange Zeit stehen ließ, erhielt ich doch keine Ausbeute an Äther. Ich brachte dann den Paranitrozimtsäureäthyläther mit Brom zusammen und fand, daß die Bromaddition ebenso glatt vor sich geht wie bei der freien Säure. Der Paranitrozimtsäureäthyläther wurde, fein gepulvert, mit Brom zerrieben. Anfangs löst er sich auf, bald tritt aber die Reaktion ein, wobei die ganze Masse kristallinisch erstarrte. Nach dem

Verjagen des überschüssigen Broms wurde der Äther aus Alkohol umkristallisiert. Es gelang aber nicht, trotz wiederholten Umkristallisierens, einen scharfen Schmelzpunkt zu erhalten. Er variierte immer zwischen 113 und 116°. Die Analyse ergab auch, daß die Substanz nicht die erwünschte Reinheit erlangt hatte.

0,1674 g gaben 0,1620 AgBr, entsprechend 41,19 Proz. Br. Die Formel $C_6H_4 . NO_2 . C_3H_2Br_2O_2 . C_2H_5$ verlangt 41,99 Proz. Br.

Der Äther ist leicht löslich in heißem Alkohol, woraus er beim Erkalten in klinorhombischen Prismen auskristallisiert, leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol und schwer löslich in Ligroin. Es gelang mir auch nicht, durch Verseifen des Äthers die entsprechende Säure zu erhalten, es resultierte immer eine bromärmere Säure, die um so weniger Brom enthielt, je länger die Verseifung gedauert hatte.

Paranitrophenylpropiolsäure.

Bei der Darstellung der Paranitrophenylpropiolsäure fand ich, daß das folgende Verfahren die reichlichste Ausbeute gab.

Das umkristallisierte Bromid des Paranitrozimtsäureäthyläthers wurde in kochendem absolutem Alkohol gelöst und alkoholische Kalilauge portionenweise zugefügt und damit so lange fortgefahren, bis die nach dem jedesmaligen Zusatze auftretende, aber sogleich wieder verschwindende alkalische Reaktion dauernd blieb, wobei sich Bromkalium und paranitrophenylpropiolsaures Kali in so reichlicher Menge als weißes Pulver ausschied, daß die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Der Endpunkt der Reaktion gab sich auch deutlich daran kund, daß die Farbe der Flüssigkeit von schwach gelblich in schmutzig braun umschlug. Ein weiterer Zusatz von Kalilauge oder längeres Kochen erwies sich schädlich, indem sich die Flüssigkeit immer dunkler färbte infolge von gebildeten Azoverbindungen. Zweckmäßig wurde die Operation unterbrochen, sobald der Farbenwechsel eintrat. Die Flüssigkeit wurde schnell mit viel Wasser verdünnt und die abgeschiedenen Flocken von unzersetztem Äther abfiltriert. Obwohl die Paranitrophenylpropiolsäure in verdünntem Alkohol in nicht unbeträchtlichen Mengen löslich ist, bekam ich doch die beste Ausbeute, wenn die Säure gleich ausgefällt wurde, weil beim Verjagen des Alkohols größere Mengen der Säure sich zersetzten infolge der Bildung von Paranitrophenylacetylen, das sich in so großen Quantitäten verflüchtigte, daß die entweichenden Dämpfe einen beinahe betäubenden Geruch besaßen.

Um die Säure ganz rein zu erhalten, wurde sie in den Äthyläther verwandelt, der durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte. Die aus dem Äther gewonnene Säure schmolz bei 198° unter Braunfärbung und plötzlicher Gasentwickelung, so daß die Substanz aus dem Kapillarröhrchen hinausgedrängt wurde.

I. 0,2118 g gaben 0,4390 CO_2 und 0,0671 H_2O.
II. 0,2024 „ „ 0,4173 „ „ 0,0565 „

	Berechnet für $C_6H_4NO_2—C\equiv C—COOH$	Gefunden I	Gefunden II
C	56,54	56,53	56,23
H	2,62	3,51	3,06

Die Paranitrophenylpropiolsäure entsteht nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4NO_2—CHBr—CHBr—COOH + 2\,KOH$$
$$= C_6H_4NO_2—C\equiv C—COOH + 2\,KBr + 2\,H_2O.$$

Die Säure ist leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Wasser. Aus Alkohol kristallisiert sie in Nadeln, die sich fettig anfühlen und beim Auspressen zwischen Filtrierpapier an diesem leicht anhaften.

Das Silbersalz ist ein in Wasser schwer lösliches, amorphes, schwach gelbliches Pulver, das sich im Lichte nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen verpufft es heftig und, mit konzentrierter Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt es sich unter Feuererscheinung.

0,2195 g gaben 0,1064 AgCl.

	Berechnet für $C_6H_4NO_2—C\equiv C—COOAg$	Gefunden
Ag	36,24	35,48

Das Kalksalz kristallisiert aus Wasser in feinen Nadeln.

Das Barytsalz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln. Sowohl das Kalk- wie das Barytsalz verpuffen beim Erhitzen und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser.

Paranitrophenylpropiolsäureäthyläther.

Kristallisiert man die Propiolsäure aus Alkohol um, so findet man, daß der Schmelzpunkt um mehrere Grade gefallen ist. Dieses rührt nicht von Verunreinigungen her, sondern von der Neigung der Propiolsäure, sich zu ätherifizieren. Sehr leicht und schnell geht die Ätherifikation vor sich, wenn man Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure leitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet beim Erkalten die Hauptmenge des Äthers in langen, flachen Nadeln ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist der Äther rein. Der Schmelzpunkt liegt bei 126°. Die Analyse ergab:

0,1825 g gaben 0,4034 CO_2 und 0,0728 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_4NO_2—C\equiv C—COOC_2H_5$	Gefunden
C	60,27	60,28
H	4,11	4,43

Dibromid der Paranitrophenylpropiolsäure.

Bringt man die Phenylpropiolsäure in eine Atmosphäre von Brom, so findet Absorption statt: die weichen Kristalle werden hart und spröde. Das Brom läßt man zweckmäßig 24 Stunden einwirken, verjagt dann

den Überschuß und kristallisiert die schwach gelbe Substanz aus wenig heißem Eisessig um. Die Säure schmilzt bei 179 bis 180°, fängt jedoch schon bei 176° an zu erweichen.

0,1743 g gaben 0,1858 AgBr.

	Berechnet für $C_6H_4NO_2—CBr=CBr—COOH$	Gefunden
Br	45,58	45,36

Wie die Analyse ergibt, wird im Gegensatz zu der nicht nitrierten Säure nur ein Molekül Brom addiert: ein Beweis, daß bei der Parasäure die Fähigkeit, die ungesättigten Affinitäten in der Seitenkette zu sättigen, bedeutend abgeschwächt ist.

Das Dibromid der Paranitrophenylpropiolsäure zeigt ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Dibromid der Paranitrozimtsäure. Es ist in Alkohol, Äther und heißem Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol und kaum in Ligroin. Aus der Lösung in Benzol wird es durch Zusatz von Ligroin in weißen Flocken gefällt, die bald kristallinische Struktur annehmen.

Dibromid des Paranitrophenylpropiolsäureäthyläthers.

Behandelt man den Äthyläther der Paranitrophenylpropiolsäure auf dieselbe Art mit Bromdampf, so findet ebenfalls Absorption statt, indem auch hier der Säure analog ein Molekül Brom sich anlagert. Der Äther schmilzt unter Einwirkung des Broms, wird aber beim Verjagen des Überschusses wieder fest. Durch Umkristallisieren aus Alkohol läßt er sich leicht rein erhalten.

0,1696 g gaben 0,1691 AgBr.

	Berechnet für $C_6H_4NO_2—CBr=CBr—COOC_2H_5$	Gefunden
Br	42,22	42,42

Der Schmelzpunkt des Äthers liegt bei 85 bis 86°. Wie das Dibromid der Paranitrozimtsäure und das Dibromid der Paranitrophenylpropiolsäure ähneln sich auch die entsprechenden Äther in ihrem Löslichkeitsverhältnis. Der Äther der Paranitrodibromzimtsäure ist in Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, in Ligroin dagegen schwer.

Paranitrophenylacetylen.

Schon bei der Darstellung der Paranitrophenylpropiolsäure fiel es auf, daß das Filtrat von der Säure beim Eindampfen einen intensiven, angenehm aromatischen Geruch verbreitete. Der Geruch rührte von etwas im Filtrate enthaltener Paranitrophenylpropiolsäure her, die sich beim Kochen in Paranitrophenylacetylen und Kohlensäure zerlegte. Erhitzt man die Säure mit Wasser in Einschließröhren auf 140°, so finden sich die Röhren nach dem Erkalten mit zollangen Nadeln von Paranitrophenylacetylen erfüllt. Beim Öffnen entweicht reine Kohlen-

säure. Es zeigte sich jedoch, daß das Erhitzen über 100° durchaus nicht notwendig ist, indem die Paranitrophenylpropiolsäure schon beim Kochen mit Wasser quantitativ in Phenylacetylen und Kohlensäure gespalten wird. Das Phenylacetylen läßt sich bequem mittelst Wasserdampf destillieren.

I. 0,2704 g gaben 0,6445 CO_2 und 0,0916 H_2O.
II. 0,2264 „ „ 0,5416 „ „ 0,0760 „

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_6H_4NO_2—C{\equiv}CH$	I	II
C	65,30	65,00	65,24
H	3,40	3,76	3,72

Die Kristalle des Paranitrophenylacetylens schmelzen bei 152° und färben sich im Lichte bräunlich. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Paranitrophenylacetylens mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, so erhält man eine schöne, ziegelrote Fällung von Acetylenkupfer, das beim Erhitzen ziemlich heftig verpufft.

Ein Versuch, eine dem Glaserschen Diacetenylphenyl analoge Verbindung beim Schütteln von in Ammoniak suspendiertem Phenylacetylenkupfer mit Luft zu erhalten, führte zu keinem Resultate. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gab das Paranitrophenylacetylen eine gelblichweiße Fällung von Phenylacetylensilber, das ebenfalls explosiv ist. Es verhält sich demnach dem Acetylen von Glaser ziemlich analog.

Das Paranitrophenylacetylen ist leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer dagegen in Ligroin. Auch in heißem Wasser löst es sich in beträchtlicher Menge und kristallisiert daraus in feinen, weißen Nadeln. Der Paranitrophenylacetylengeruch erinnert stark an den des Zimts.

Paranitroacetophenon.

Die Paranitrophenylpropiolsäure zeigt sich ziemlich beständig gegen konzentrierte Schwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie sich darin auf und wird durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Erwärmt man aber bis 100°, so findet lebhafte Kohlensäureentwickelung statt, indem sich die Flüssigkeit dunkel färbt. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus der Flüssigkeit eine braune Masse ab, die wenig einladend aussieht. Die von unzersetzter Propiolsäure durch Waschen mit Sodalösung befreite Masse wurde getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Hauptmenge löste sich mit hellgelber Farbe und die harzigen, schmutzigen Nebenprodukte blieben zurück.

Aus dem Schwefelkohlenstoff auskristallisiert, bildet die Substanz gelbe Kristalle. Um den letzten Rest von fremden Substanzen zu entfernen, ist es notwendig, den Körper aus heißem Wasser umzukristallisieren. So gereinigt, bildet er schwach gelbgefärbte Prismen, die den Schmelzpunkt 80 bis 81° zeigen.

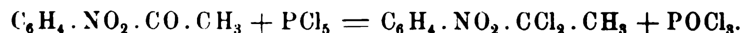
Besser als konzentrierte Schwefelsäure erwies sich ein Gemisch von 3 Tln. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser zur Darstellung der Substanz. Ich erhielt mit dem Gemisch 50 Proz. der theoretischen Ausbeute. Der Körper zeigte sowohl gegen Säuren, wie gegen Basen ein indifferentes Verhalten, indem er sich in keinem von beiden auflöste. Ich vermutete deswegen zuerst, daß sich wieder das Paranitrophenylacetylen gebildet hatte. Der Körper gab aber mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung keine Fällung. Die Analyse ergab die Zusammensetzung einer Verbindung von Phenylacetylen mit einem Molekül Wasser.

0,2281 g gaben 0,4875 CO_2 und 0,0910 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_4NO_2—C\equiv CH + H_2O$	Gefunden
C	58,18	58,28
H	4,25	4,47

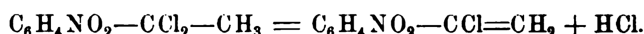
Um die Konstitution des Körpers zu ermitteln, wurde er mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht. Es erfolgte aber keine Einwirkung, ebensowenig gelang es, mittelst Acetylchlorid einen Acetylrest einzuführen. Demnach enthält der Körper keine Hydroxylgruppe. Es blieben daher nur noch drei Möglichkeiten. Entweder konnte er Paranitrophenyläthylaldehyd oder eine Glycidverbindung oder das Paranitroacetophenon sein. Der erste Körper hätte frisch gefälltes Silberoxyd reduzieren und in Paranitrophenylessigsäure übergehen müssen. Es trat aber selbst nach mehrstündigem Kochen keine Reduktion ein, und der aus dem heißen Filtrat auskristallisierende Körper erwies sich als unveränderte Substanz. Wäre er dagegen eine Glycidverbindung gewesen, so hätte er mit konzentrierter Salzsäure ein Additionsprodukt geben müssen, da aber auch in diesem Falle keine Einwirkung erfolgte, so blieb nur die dritte Möglichkeit und der Körper mußte das Paranitroacetophenon sein, womit auch das sonstige Verhalten übereinstimmte. Leider ist das Paranitroacetophenon früher nicht dargestellt worden, indem bei der Nitrierung des Acetophenons hauptsächlich das Metaderivat entsteht, so daß ein Vergleichen unmöglich war.

Um konstatieren zu können, ob der Körper sich auch wirklich wie ein Acetophenon verhält, wurde die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor darauf näher studiert. Bekanntlich entstehen aus dem Acetophenon beim Behandeln mit PCl_5 zwei Substanzen, das Dichloräthylbenzol und hauptsächlich ein Monochlorstyrol. In Analogie mit den übrigen Derivaten der Paranitrozimtsäure konnte man nicht erwarten, das Paranitrodichloräthylbenzol zu erhalten, weil die Nitrogruppe in der Parastellung des Benzolkerns unzweifelhaft einen abstoßenden Einfluß auf negative Substituenten der Seitenkette ausübt. Es gelang auch nicht, trotz der größten Vorsicht, die Reaktion in der ersten Phase zu unterbrechen. Die Einwirkung verlief nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4 . NO_2 . CO . CH_3 + PCl_5 = C_6H_4 . NO_2 . CCl_2 . CH_3 + POCl_3.$$

Das gebildete Paranitrodichloräthylbenzol zersetzte sich sogleich in Paranitromonochlorstyrol und Salzsäure:



$$C_6H_4NO_2—CCl_2—CH_3 = C_6H_4NO_2—CCl{=}CH_2 + HCl.$$

Bei der Einwirkung wurde folgendermaßen verfahren:

Das Paranitroacetophenon, mit etwas mehr wie der berechneten Menge PCl_5 gemischt, wurde in einem kleinen Kölbchen im Wasserbade erwärmt. Schon bei 70° fängt die Einwirkung an, die Masse schmolz zusammen und Ströme von Salzsäuregas entwichen. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte, wurde das gebildete Phosphoroxychlorid mittelst eines Luftstromes auf dem Wasserbade abdestilliert. Die erhaltenet Masse erstarrte nur teilweise, der Hauptteil, der wahrscheinlich aus einer Phosphorsäureverbindung bestand, blieb flüssig. Um das Monochlorstyrol aus dem Gemische abzuscheiden, wurde das Ganze mit Wasserdampf destilliert, wodurch das Chlorstyrol überging und der schmierige Teil zurückblieb. Das überdestillierte Chlorstyrol wurde jetzt getrocknet und mit kaltem Ligroin behandelt, worin es leicht löslich ist, während etwas unverändertes Paranitroacetophenon ungelöst blieb. Aus dem Ligroin kristallisierte das Chlorstyrol in konzentrisch gruppierten, feinen Nadeln von hellgelber Farbe, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus wenig heißem Alkohol ganz rein erhalten wurden. Das reine Paranitromonochlorstyrol schmilzt bei 63 bis 64°.

0,1664 g gaben 0,1265 AgCl.

	Berechnet für $C_6H_4NO_2—CCl{=}CH_2$	Gefunden
Cl	19,34	19,25

Wegen der geringen Quantität, die mir zur Verfügung stand, war es nicht möglich, eine vollständige Analyse auszuführen.

Das Paranitromonochlorstyrol ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, nur schwer löslich in Wasser.

Paraamidoacetophenon.

Erwärmt man ein Gemisch von Paranitroacetophenon, metallischem Zinn und Salzsäure, so findet eine heftige Reaktion statt, wodurch die Flüssigkeit sich zum Sieden erhitzt und alles Paranitroacetophenon in Lösung geht. Beim Erkalten kristallisiert das Zinndoppelsalz des Paraamidoacetophenons infolge seiner Schwerlöslichkeit in Salzsäure aus. Leitet man in die mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff ein, bis alles Zinn ausgefällt ist und dampft die abfiltrierte Lösung ein, so kristallisiert das salzsaure Paraamidoacetophenon in langen, feinen Nadeln aus. Natronlauge fällt aus der Lösung des Salzes die freie Base in glänzenden Blättchen aus. Das Paraamidoacetophenon zeigt eine eminente Kristallisationsfähigkeit. Aus siedendem Wasser, worin es leicht löslich ist, schießt es beim Erkalten in langen, fächer-

förmigen Kristallen an, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 106°.

I. 0,1804 g gaben 0,4685 CO_2 und 0,1105 H_2O.
II. 0,2184 „ „ 0,5670 „ „ 0,1353 „

	Berechnet für $C_6H_4NH_2—CO—CH_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	71,11	70,83	70,81
H	6,66	6,80	6,88

Mit Platinchlorid gibt das salzsaure Salz ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, das in kleinen, feinen, gelben Nadeln kristallisiert. Bei 100° getrocknet, verlor es nicht an Gewicht, erwies sich also als kristallwasserfrei.

0,2489 g gaben 0,0720 Pt.

	Berechnet für $(C_6H_4NH_2—COCH_3HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	28,91	28,93

Zuletzt versuchte ich aus dem Paraamidoacetophenon mittelst der Diazoverbindung das Acetophenon zu gewinnen. Das schwefelsaure Paraamidoacetophenon wurde in gekühltem Alkohol suspendiert und gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, bis das Salz sich aufgelöst hatte. Die gebildete Diazoverbindung wurde jetzt mit siedendem Alkohol zersetzt, der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert.

Es ging mit den Wasserdämpfen ein farbloses, stickstoffreies Öl über, das den charakteristischen Geruch des Acetophenons im höchsten Grade besaß. Jedoch schien die Reaktion nicht so glatt verlaufen zu sein, wie erwünscht war, denn beim Destillieren des entwässerten Öls war kein konstanter Siedepunkt zu erhalten. Es waren auch höher siedende Bestandteile beigemischt.

Wegen der kleinen Menge des Öls, das ich erhalten hatte, etwa 2 g, war nicht daran zu denken, das Acetophenon auszufraktionieren.

Wie aus der Untersuchung hervorgeht, verhält sich im allgemeinen die Paranitrozimtsäure wie die Zimtsäure selbst, doch ist die Neigung, die ungesättigten Affinitäten zu sättigen, beim Eintritt der Nitrogruppe in die Parastellung des Benzolkerns bedeutend schwächer geworden.

Wohl addiert die Paranitrozimtsäure ein Molekül Brom, das Dibromid aber enthält die Bromatome weit schwächer gebunden als das Dibromid der Zimtsäure. Schon beim Behandeln mit überschüssiger wässeriger Natronlauge in der Kälte treten die Bromatome aus der Verbindung aus.

Bei dem Dibromid der Zimtsäure muß man, um gute Ausbeute an Phenylpropiolsäure zu erzielen, die Reaktion in zwei Phasen verlaufen lassen und in beiden Phasen die kräftigsten Reagentien in Verbindung mit Wärmezufuhr anwenden.

Noch deutlicher tritt die weniger kräftige Neigung, sich zu sättigen, bei der Paranitrophenylpropiolsäure hervor. Es gelingt nämlich in keinem Falle, analog der Glaserschen Phenylpropiolsäure zwei Moleküle Brom zu addieren.

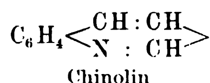
Sowohl die freie Säure als der Äthyläther wurden längere Zeit teils mit flüssigem, teils mit gasförmigem Brom zusammengestellt. Immer resultierte eine Bromverbindung mit nur einem Molekül Brom.

Dagegen scheint bei den Paraderivaten der Zimtsäure die Neigung, die Seitenkette unter Kohlensäureentwickelung abzukürzen, größer geworden zu sein, denn die Paranitrophenylpropiolsäure spaltet selbst bei einfachem Kochen mit Wasser Kohlensäure ab, während man, um dasselbe bei der nicht nitrierten Säure zu erzielen, höheren Druck verwenden muß.

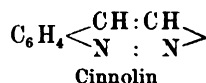
153a. V. v. Richter: Über Cinnolinderivate.

(München; Ber. **16**, 677 [1883].)

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, von der Orthonitrophenylpropiolsäure ausgehend das Orthooxyacetophenon, $C_6H_4(OH).CO.CH_3$, darzustellen, um mittelst desselben zur Synthese der α-Cumarsäure oder eines neuen Isomeren derselben zu gelangen und so einen Beitrag zur Aufklärung der Konstitution der ungesättigten Verbindungen zu liefern. Über die Erreichung dieses Zieles auf einem etwas anderen Wege hoffe ich bald berichten zu können. Zunächst ergab die Untersuchung ein ganz anderes Resultat von nicht unerheblichem Interesse, indem sie zur Erschließung einer neuen Gruppe von Körpern führte, welche als Derivate einer Stammsubstanz $C_8H_6N_2$ aufzufassen sind, die ich ihrer Analogie mit dem Chinolin wegen mit dem Namen Cinnolin bezeichne:



Chinolin



Cinnolin

Das Cinnolin kann als ein Chinolin aufgefaßt werden, in welchem die an Stickstoff gebundene CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist; es enthält eine sechsgliederige, aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehende, geschlossene Kette. Es reiht sich daher der Cinnolinkern an die stickstoffhaltigen Kerne des Pyrrols und Indols, des Pyridins und Chinolins, den Stammsubstanzen wichtiger Körpergruppen, deren Ketten indes nur ein Stickstoffatom einschließen. Die einzige dem Cinnolin ähnlich konstituierte Substanz mit zwei Stickstoffatomen ist das von E. Fischer dargestellte sogenannte Anhydrid der Orthohydrazinbenzoesäure.

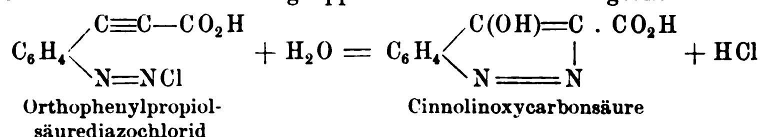


welches vielleicht analog dem Carbostyril als ein Lactim



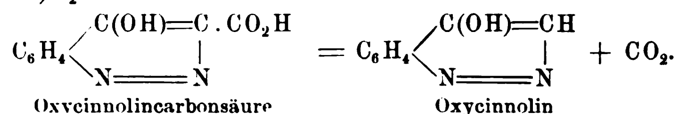
aufzufassen ist.

Besonders bemerkenswert ist die Bildungsweise des Cinnolinkerns und zunächst seiner Oxycarbonsäure, $C_8H_4N_2(OH).CO_2H$. Dieselbe entsteht aus dem Diazochlorid der Orthoamidophenylpropiolsäure, indem unter Aufnahme von einem Molekül Wasser und Abspaltung von Chlorwasserstoff die Diazogruppe in die Seitenkette eingreift:



Orthophenylpropiolsäurediazochlorid — Cinnolinoxycarbonsäure

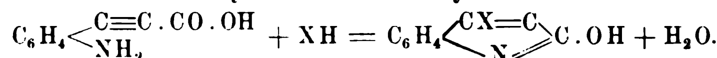
Die Reaktion findet in der verdünnten, wässerigen Lösung des Diazochlorids beim Erwärmen auf 70° statt. Ohne jede Stickstoffentwickelung scheidet sich dann allmählich die Säure in glänzenden Nadeln aus und zwar in nahezu theoretischer Menge. Es liegt daher nahe, diese eigentümliche Reaktion auch auf andere analog konstituierte Diazoverbindungen auszudehnen. Beim Erhitzen der Cinnolinoxycarbonsäure auf 260° zerfällt sie glatt in Kohlendioxyd und Oxycinnolin, $C_8H_4(OH)N_2$:



Oxycinnolincarbonsäure — Oxycinnolin

Durch Reduktion des Oxycinnolins ist die Bildung der Stammsubstanz, des Cinnolins, $C_8H_6N_2$, zu erwarten.

Die Reaktion der Cinnolinbildung bzw. der Cinnolinoxycarbonsäure, verläuft ähnlich den von Baeyer und Bloem[2]) in scharfsinniger Weise nachgewiesenen Umwandlungen der Orthoamidophenylpropiolsäure zu γ-Derivaten des Carbostyrils, d. h. des α-Oxychinolins:



Diese Umwandlungen sind von Baeyer in folgender Regel formuliert worden[3]): „Schließen sich die beiden Seitenketten der Orthoamidophenylpropiolsäure zu einem Ringe, so geschieht das unter gleichzeitiger Addition von HCl, HBr, HJ und H(OH) an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome." Das Stickstoffatom der Amidgruppe greift das dritte Kohlenstoffatom der Seitenkette an unter Bildung des beständigen sechsgliederigen Ringes. Die Bildungsweise der Cinnolinoxycarbonsäure aus

[1]) Ber. 13, 679. — [2]) Ber. 15, 2147. — [3]) Ber. 15, 2153.

der Diazophenylpropiolsäure bestätigt die Regel von Baeyer. Die dreiwertig gebundenen Kohlenstoffatome addieren die Elemente des Wassers und die Diazogruppe greift in das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette ein, indem wiederum ein sechsgliederiger, aber jetzt zwei Stickstoffatome enthaltender Ring gebildet wird. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Diazophenylpropiolsäure direkt die entsprechenden Halogenderivate der Cinnolincarbonsäure erhalten werden können.

Als Ausgangssubstanz zur Gewinnung der Cinnolinoxycarbonsäure diente die Orthoamidophenylpropiolsäure, welche von Baeyer und Bloem (a. a. O.) durch Reduktion von Orthonitrophenylpropiolsäure erhalten worden ist. Bei ihrer Darstellung stieß ich jedoch auf einige Schwierigkeiten. Verfährt man in der angegebenen Weise, daß man zu der ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure allmählich die wässerige Eisenvitriollösung und Ammoniak hinzufügt, so entsteht größtenteils das der Amidosäure isomere γ-Oxycarbostyril. Übergießt man das erhaltene Produkt mit Salzsäure und etwas Natriumnitritlösung, so wird das Oxycarbostyril in ein ziegelrotes Pulver verwandelt, während die in geringer Menge gebildete Amidosäure sich auflöst. Die Bildung der letzteren scheint daher hierbei nur unter ganz bestimmten, schwer faßbaren Bedingungen stattzufinden. Eine sichere und reichliche Ausbeute an reiner Amidophenylpropiolsäure resultiert dagegen bei dem umgekehrten Verfahren, wenn man die ammoniakalische Lösung der Nitrosäure allmählich zu der mit Ammoniak übersättigten Eisensulfatlösung (elf Teile) hinzufügt. Es findet hierbei eine geringe Erwärmung statt, die zweckmäßig nicht gemäßigt wird. Man läßt das Gemenge ein bis zwei Stunden stehen, filtriert den schwarzbraunen Niederschlag von Eisenoxydoxydul ab, neutralisiert das klare ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure und fügt dann noch wenig überschüssige Salzsäure hinzu. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung der Amidophenylpropiolsäure in Form eines schwach gelblich gefärbten, kristallinischen Pulvers und ist nach einigen Stunden in der Kälte beendigt. Die Ausbeute an Amidosäure beträgt so 60 bis 65 Proz. der angewandten Nitrosäure. Hierbei ist noch zu bemerken, daß die Nitrosäure in ganz reinem Zustande angewandt werden muß und eventuell mittelst ihres Äthylesters zu reinigen ist. Die von der ausgeschiedenen Amidosäure abfiltrierte Lösung enthält noch eine gewisse Menge derselben gelöst. Durch Zufügen von Salzsäure und Natriumnitrit und Erhitzen kann aus dieser Lösung direkt Cinnolinoxycarbonsäure in einiger Menge, wenn auch in weniger reinem Zustande, gewonnen werden.


Oxycinnolincarbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH):C.CO_2H \\ N:N— \end{matrix}$

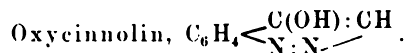
Zur Darstellung dieser Säure verfährt man am besten in folgender Weise: Die Orthoamidopropiolsäure (je 2 g) wird in rauchender Salz-

säure (5 bis 6 g) unter Zusatz von etwas Wasser (15 bis 20 g) bei gelindem Erwärmen gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen Nadeln aus. Zu dem erkalteten Kristallbrei fügt man allmählich die Lösung von Natriumnitrit (ein Teil) in wenig Wasser, bis alle Kristalle gelöst sind, filtriert eventuell die Lösung des Diazochlorides von einer geringen, flockigen Abscheidung, gießt die Lösung in warmes Wasser (etwa 300 Tle.) und erwärmt auf dem Wasserbade auf 70°. Es beginnt dann allmählich die Abscheidung der Oxycinnolincarbonsäure in gelben bis bräunlich gefärbten, glänzenden, flachen Nadeln; man erwärmt noch einige Zeit, läßt erkalten und filtriert die Substanz ab. Die Ausbeute beträgt gegen 100 Proz. der angewandten Amidophenylpropiolsäure. Die so erhaltene Säure ist in Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich auch in kochendem Alkohol und Äther, leichter in kochendem Eisessig und kristallisiert aus diesen Lösungsmitteln in farblosen, feinen, langen Nadeln. Am besten reinigt man sie durch Kristallisation aus kochender 50 proz. Essigsäure. Hierbei scheidet sich aus der heiß gesättigten Lösung zunächst die Säure in sehr kleinen, prismatischen Kristallen ab; alsdann erfüllt sich das Gefäß mit den feinen Nadeln, die in trockenem Zustande mattglänzend sind und einen sehr voluminösen Filz bilden. Die Prismen kristallisieren aus viel heißer Essigsäure wieder in Nadeln und schmelzen (unter Zersetzung) bei derselben Temperatur wie die letzteren. Die Substanz zeigt mithin bei der Kristallisation ein ähnliches Verhalten wie das Dioxybenzophenon [1]). Leichter als in Essigsäure löst sich die Säure in heißer, konzentrierter Salzsäure und kristallisiert aus derselben in feinen Schüppchen. Auch in dieser Form schmilzt die Säure unter Zersetzung (Abspaltung von Kohlensäure) bei 260 bis 265°, je nachdem sie langsamer oder rascher erhitzt wird.

Die Analyse der Säure (mittelst Bleichromat) ergab für dieselbe die Formel $C_9H_6N_2O_3$:

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	56,84	56,5 Proz.
H_6	6	3,15	3,4 „
N_2	28	14,73	14,7 „
O_3	48	25,24	— „
	190	100,00	

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und kohlensauren Alkalien und spaltet, wie erwähnt, beim Erhitzen Kohlensäure ab.



Die Umwandlung der Oxycinnolincarbonsäure in Oxycinnolin verläuft sehr leicht und glatt beim Erhitzen für sich auf 260° und sie verhält sich demnach ähnlich einigen Chinolincarbonsäuren. Man er-

[1]) A. Baeyer, Lieb. Ann. 202, 127.

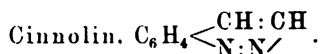
hitzt im Reagenzrohr entweder im Ölbade oder direkt auf der Flamme. Es findet ein lebhaftes Aufschäumen statt, in geringer Menge sublimiert das gebildete Oxycinnolin in weißen Flocken und der flüssige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer mehr oder weniger dunkel gefärbten, strahligen Kristallmasse. Die Ausbeute an Oxycinnolin ist beinahe die theoretische; eine quantitative Bestimmung ergab nahezu den berechneten Gewichtsverlust.

Das Oxycinnolin ist in Alkohol und Äther leicht löslich, kristallisiert aber daraus nur schlecht und läßt sich namentlich nicht entfärben. Am besten reinigt man das Rohprodukt durch Kristallisation aus heißer, verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle, oder aus kochendem Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist. Beim Erkalten des heißen Filtrates scheidet sich das Oxycinnolin in farblosen Kristallflittern oder kleinen Prismen aus. Die von den Kristallen abfiltrierte wässerige oder essigsaure Lösung gibt beim Eindampfen noch eine reichliche Menge der Substanz. Dieselbe schmilzt konstant bei 225° und sublimiert in weißen, kristallinischen Flocken, die den gleichen Schmelzpunkt zeigen.

Die Analyse (mittelst Bleichromat) bestätigte die Formel $C_8H_6N_2O$:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	65,73	65,5 Proz.
H_6	6	4,13	4,3 „
N_2	28	19,18	18,9 „
O	16	10,96	— „
	146	100,00	

Das Oxycinnolin gleicht in seinem chemischen Verhalten dem α-Oxychinolin (Carbostyril) und besitzt zugleich einen sauren (phenolartigen) wie auch basischen Charakter, beides aber in stärker ausgesprochenem Maße als das Carbostyril. Es löst sich in den Ätzalkalien, aber auch in den Carbonaten, ferner beim Erwärmen ziemlich leicht in verdünnten Säuren. Aus der konzentrierten salzsauren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen, glänzenden Nadeln aus, die an der Luft verwittern. Nach Zusatz von Platinchlorid kristallisiert das Platindoppelsalz in undeutlich ausgebildeten, meist warzenförmig gruppierten, kleinen Prismen. Eine Bestimmung des Platingehaltes bestätigte die Formel $(C_8H_6N_2O . HCl)_2 . PtCl_4$.


Cinnolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\N:N\end{matrix}>$.

Zur Überführung des Oxycinnolins in die Stammsubstanz $C_8H_6N_2$ boten sich, nach Analogie mit der Reduktion des Carbostyrils zu Chinolin, verschiedene Wege dar, unter denen zunächst der einfachste — die Destillation mit Zinkstaub — gewählt wurde, obgleich dieses Verfahren auch beim Carbostyril nur eine geringe Ausbeute gibt. Rohes Oxycinnolin, wie es direkt durch Erhitzen der Oxycarbonsäure erhalten wird, wurde in Mengen von 1 bis 2 g (im Ganzen 5 g) aus einer Röhre mit Zink-

staub destilliert. Es resultierte ein dickes, schwer flüchtiges Öl (gegen $1^1/_2$ g), indem zugleich starke Ammoniakentwickelung auftrat. Das Produkt wurde mit Natronlauge geschüttelt, um es vom eventuell mit überdestillierten Oxycinnolin zu reinigen. Das rückständige, intensiv riechende Öl zeigte die Reaktionen des Oxindols: kirschrote Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans, rote Färbung der wässerigen Lösung durch rauchende Salpetersäure. Die Bildung von Indol, C_8H_7N, aus Oxycinnolin, $C_8H_6N_2O$, ist ganz analog der leichten Umwandlung von Carbostyril in Indolderivate, von Chinolin in Indol. Die Menge des gebildeten Indols ist jedoch nur gering, da sich das Öl größtenteils in verdünnter Salzsäure löste. Um es völlig vom Indol zu trennen, wurde die salzsaure Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Dieselbe zeigte dann nicht mehr die Reaktionen des Indols, besitzt aber die Eigenschaft, einen Fichtenspan intensiv orange zu färben. Natronlauge fällt aus der Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag, der den eigentümlichen Geruch des Öles besitzt, welcher zugleich an Nikotin und Chinolin erinnert. Durch Platinchlorid wird aus der salzsauren Lösung sogleich ein gelbes flockiges Platinsalz gefällt, das beim Versuche, es umzukristallisieren, größtenteils verharzte. Der Beginn der Ferien und Mangel an Material nötigten zum Abschluß, und es ist durch weitere Untersuchungen festzustellen, ob hier wirklich die gesuchte Stammsubstanz $C_8H_6N_2$ vorlag, oder eventuell auf einem anderen Wege darzustellen ist. Zugleich glaube ich weitere Untersuchungen in dieser Richtung, Kondensation analoger Diazoverbindungen, mir reservieren zu dürfen.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Laboratorium ausgeführt und ich sage Herrn Professor A. Baeyer für die freundliche Aufnahme in demselben meinen besten Dank.

160. Alfred Einhorn: Über Derivate der Orthonitrozimtsäure.

(München; Ber. 16, 2208 [1883].)

In seinen Abhandlungen über den synthetisch hergestellten Indigo hat Herr Prof. Baeyer die nahen Beziehungen der in der Orthostellung nitrierten Derivate der Zimtsäure zu diesem Farbstoff festgestellt. Auf Veranlassung desselben unternahm ich, in der Erwartung, einige weitere Beiträge zur Chemie des Indigos liefern zu können, die Ausfüllung einer beim Durchforschen dieses interessanten Gebietes bis jetzt noch gebliebenen Lücke, indem ich versuchte, von der o-Nitrozimtsäure ausgehend, das o-Nitrostyrol zu erhalten. Bei der Behandlung des Styrols mit Salpetersäure entsteht nämlich nach den Untersuchungen von

Simon[1]) und Hofmann und Blythe[2]) nur das eine der drei theoretisch möglichen Nitrostyrole, von dem die Stellung der Nitrogruppe noch nicht ermittelt ist. Die vorläufigen orientierenden Versuche zu dieser Arbeit wurden im hiesigen Laboratorium von Herrn Hundhausen ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente mir das Bromwasserstoffadditionsprodukt der o-Nitrozimtsäure, die

o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure.

Man stellt dieselbe am zweckmäßigsten her, indem man 10 g o-Nitrozimtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffsäure gesättigt wurde, im Einschmelzrohr circa eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Schüttelt man das Rohr häufig, so ist nach dieser Zeit sämtliche Nitrosäure in Lösung gegangen, das warme Rohr wird hierauf sofort geöffnet, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachteilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken kann. Nach dem Erkalten leert man die Lösung desselben aus; sie scheidet nach einiger Zeit den größten Teil der gebildeten bromhaltigen Säure ab.

Das Filtrat derselben wird mit Chloroform durchgeschüttelt und mit Wasser versetzt, wobei der Rest der neuen Säure in das Chloroform übergeht. Aus der eingeengten Lösung scheidet sie sich aus. Die so hergestellte Substanz ist durch fremde Beimengungen noch verunreinigt. Man kann sie jedoch leicht rein erhalten durch Extraktion mit siedendem Benzol, in welchem die Verunreinigung äußerst leicht und die o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure nur sehr schwer löslich ist. So gereinigt, erhält man sie beim Umkristallisieren aus Chloroform in schönen, blaßgelben Kristallen, welche dem monoklinen System angehören und bei 139 bis 140° unter Zersetzung schmelzen. Die Elementaranalyse ergab die verlangten Resultate:

	$C_6H_4<^{NO_2}_{CHBr-CH_2-COOH}$ verlangt	Gefunden
C	39,42	39,9 Proz.
H	2,92	2,7 „
N	5,11	5,25 „
Br	29,19	28,58 „

Für die neue Säure sind, je nachdem das Bromatom in die α- oder β-Stellung getreten ist, zwei Formeln möglich. Die Analogie mit der Phenyl-β-brompropionsäure machte es aber sehr wahrscheinlich, daß auch sie das Halogenatom am β-Kohlenstoffatom enthält. Antizipierend will ich schon hier bemerken, daß das wirklich der Fall ist und werde bei der Besprechung der o-Nitrophenylmilchsäure den strikten Beweis dafür liefern. Die o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure ist in den gebräuch-

[1]) Lieb. Ann. 31, 269. — [2]) Lieb. Ann. 53, 297.

lichen Lösungsmitteln leicht, in Benzol jedoch schwer löslich. Beim vorsichtigen Erwärmen mit Wasser löst sie sich in geringer Menge; jedoch findet dabei stets eine Zersetzung unter Bildung von Indoxyl statt. Auffallend beständig ist sie gegen konzentrierte Schwefelsäure; man kann sie damit kochen, ohne daß sie, abgesehen von einer minimalen Blaufärbung, verändert wird. Im Gegensatz hierzu steht ihre enorm leichte Angreifbarkeit durch Alkalien.

Lacton der o-Nitrophenyl-β-milchsäure.

Behandelt man die Brompropionsäure mit überschüssiger Alkalilauge, so spaltet sich der addierte Bromwasserstoff sofort wieder ab und es wird o-Nitrozimtsäure regeneriert. Neutralisiert man die gebromte Säure aber ganz vorsichtig, so fällt nach kurzer Zeit ein kristallinischer Körper aus. Die beste Methode, welche circa 40 Proz. der angewendeten Bromsäure von dieser neuen Verbindung liefert, besteht in der Behandlung der feingepulverten Substanz mit überschüssiger, kalter Sodalösung. Die klare Flüssigkeit, welche offenbar das Natronsalz der o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure enthält, färbt sich schnell hellrot und scheidet dann spontan das Reaktionsprodukt aus. Dasselbe wurde getrocknet und dann aus Chloroform umkristallisiert; ich erhielt es so in hellgelben, monoklinen Kristallen, welche bei 124° unter Zersetzung und Blaufärbung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

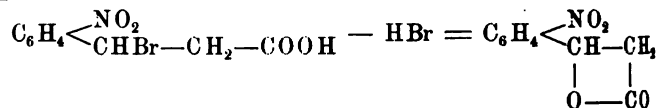
	Gefunden			$C_9H_7NO_4$ verlangt	
C	55,35	55,90	—	55,95	Proz.
H	3,87	3,83	—	3,62	"
N	—	—	6,96	7,25	"

Diese analytischen Daten ergeben die empirische Formel $C_9H_7NO_4$, und da der Körper keine o-Nitrozimtsäure ist, liegt hier eine derselben isomere Verbindung vor, welche aus der o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure ebenfalls durch einfache Bromwasserstoffabspaltung entstanden ist.

Legen wir uns nun die Frage vor, welches Wasserstoffatom bei dieser Reaktion mit dem Halogen austritt, so spricht alles dafür, daß es das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist. Hiermit dürfte aber die Frage nach der Konstitution des vorliegenden Körpers noch keineswegs erledigt sein, da es recht wohl möglich, daß die neue Verbindung ein polymerer Körper ist, der entstanden sein könnte durch die Einwirkung des Alkalis auf 2 Mol. der bromhaltigen Säure. In diesem Falle wäre er das richtige Lactid und im anderen das Lacton der o-Nitrophenyl-β-milchsäure. Meine Bemühungen, die Dampfdichte der Verbindung festzustellen, waren vergebliche, da sich die Substanz selbst im Vakuum beim Schmelzen vollständig zersetzt.

Da nach dem Gesagten auf experimentellem Wege die Molekulargröße des neuen Körpers sich nicht bestimmen läßt, habe ich mich be-

müht, andere Argumente herbeizuschaffen, welche geeignet sein können, hierüber einige Anhaltspunkte zu gewähren. Beim sorgfältigen Prüfen derselben gelangt man zu der Überzeugung, daß kein zwingender Grund vorliegt, die empirisch gefundene Formel zu verdoppeln. Ich behalte mir vor, diesbezügliche theoretische Anschauungen demnächst in den Annalen zu entwickeln, da mich das hier zu weit führen würde. Kurz sei jedoch bemerkt, daß bis jetzt überhaupt noch kein Lactid einer β-Oxysäure bekannt ist, daß das gewöhnliche Lactid sich nur bei höherer Temperatur bildet, und es unwahrscheinlich ist, daß ein Lactid einen niederern Schmelzpunkt (124°) haben sollte als die zugehörige Säure (o-Nitrophenyl-β-milchsäure schmilzt bei 126°). Der gewichtigste Grund jedoch, der die Veranlassung war, die Lactidformel zu verwerfen, ist das ungemein leichte Zerfallen der Verbindung unter Bildung von Kohlensäure und Orthonitrostyrol, welches schon beim Kochen mit Wasser eintritt. Nach alledem scheint es den Tatsachen am besten zu entsprechen, den fraglichen Körper als Lacton aufzufassen. Seine Entstehungsweise würde sich dann durch folgende Formeln ausdrücken lassen:



$$C_6H_4<^{NO_2}_{CHBr-CH_2-COOH} - HBr = C_6H_4<^{NO_2}_{CH-CH_2}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad | \quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad O-CO$$

Die vorliegende Verbindung scheint demnach der erste Repräsentant einer neuen Klasse von Lactonen zu sein, welche ihren anhydridartigen Schluß zwischen der Carboxylgruppe und dem zweiten Kohlenstoffatom haben und als β-Lactone zu bezeichnen wären.

Die β-Lactone enthalten den von Erlenmeyer[1]) und Fittig[2]) für die Existenz von Lactonen als erforderlich angesehenen Atomring $C<^{C-CO}_{C-O}>$ nicht mehr, der in dem von Pinner[3]) aus der Mesitonsäure hergestellten α-Lacton ebenfalls nicht enthalten ist.

Die Bildung des Nitrolactons ist insofern noch von theoretischem Interesse, als sie die Richtigkeit der von Erlenmeyer für die Entstehung des gewöhnlichen Styrols aus der Phenylbrompropionsäure aufgestellten Hypothese für das Nitrostyrol beweist. Erlenmeyer[4]) erklärt nämlich die Styrolbildung durch die Annahme, daß das in Lösung befindliche phenyl-β-halogenpropionsaure Natron sich unter Abspaltung von Halogenmetall vorübergehend in ein Lacton verwandelt, welches jedoch, da es nicht existenzfähig ist, im Momente des Entstehens sofort in seine Komponenten, Kohlensäure und Styrol, zerfällt.

Die Tatsache, daß Nitroverbindungen sich besonders gut zum Festhalten von Zwischenprodukten bei Reaktionen eignen, die bei den nicht nitrierten Verbindungen von selbst in zwei Phasen verlaufen, wird be-

[1]) Ber. 13, 305. — [2]) Lieb. Ann. 216, 27. — [3]) Ber. 15, 578. — [4]) Ber. 13, 305.

wiesen durch die von Baeyer und Drewsen studierten aldolartigen Kondensationsprodukte aus o-Nitrobenzaldehyd mit Aldehyd und Aceton [1]) und durch das neuerdings von Becker erhaltene entsprechende Derivat aus p-Nitrobenzaldehyd und Aceton [2]), während es Claisen [3]) bekanntlich nicht gelungen ist, aus dem gewöhnlichen Benzaldehyd und Aceton einen derartig kondensierten Körper herzustellen.

Bei der Einwirkung von Soda auf die o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure entstehen nur in geringer Menge Nebenprodukte, es sind das o-Nitrozimtsäure, o-Nitrophenyl-β-milchsäure und o-Nitrostyrol. Diese Verbindungen finden sich im alkalischen Filtrat vom Lacton vor. Beim Extrahieren desselben mit Äther nimmt dieser das o-Nitrostyrol auf; säuert man dann an, so fällt die o-Nitrozimtsäure aus und dem Filtrat läßt sich nun mit Äther die Milchsäure leicht entziehen.

Über die Eigenschaften des Lactons ist noch zu bemerken, daß es sich außer in Chloroform auch in Aceton, Benzol und Eisessig leicht, jedoch nur schwer in Äther und absolutem Alkohol löst und bei der Behandlung mit Alkalien in die entsprechende Oxysäure übergeht.

Was sein Verhalten gegen Wasser bei Siedetemperatur anbelangt, so habe ich oben schon darauf hingewiesen, daß es sich hierbei in Kohlensäure und o-Nitrostyrol spaltet. Dieses sind jedoch nicht die einzigen Produkte der Zersetzung. Zunächst ist zu erwähnen, daß die Reaktionsflüssigkeit stets ein wenig sauer reagiert, was vielleicht von geringen Mengen entstandener o-Nitrophenyl-β-milchsäure herrühren mag; außerdem bildet sich noch Indoxyl und Indigo. Die verschiedenen Produkte dieses kompliziert verlaufenden Prozesses lassen sich auf die einfachste Weise isolieren; man hat nur nötig, die Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdämpfen zu destillieren; hierbei verflüchtigt sich mit diesen ein aromatisch riechendes Öl, das o-Nitrostyrol. Im Destillationskolben befindet sich nunmehr neben einer gelbroten Flüssigkeit nur noch der Indigo, welcher abzufiltrieren ist. Dem Filtrat entzieht Äther ein geruchloses, gelbgrün fluoreszierendes Öl, welches alle charakteristischen Eigenschaften des Indoxyls zeigt und zumal bei dem Versetzen mit Alkali und nachherigem Schütteln mit Luft reichlich Indigo gibt.

Indigo bildet sich übrigens noch auf den verschiedensten Wegen aus dem Lacton, so z. B. beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Beim vorsichtigen Erhitzen der Verbindung im Reagenzrohr sublimiert der Farbstoff in prächtigen Kristallen aus der Schmelze, ein Verhalten, welches lebhaft an die o-Nitrophenyloxyacrylsäure erinnert.

Reduktion des Nitrolactons.

In Eisessig gelöst, läßt sich das Lacton schon bei 0° mit Zinkstaub und Salzsäure reduzieren. Übersättigt man das saure Filtrat mit Ammoniak, so entzieht Chloroform demselben einen durch Verunreinigung

[1]) Ber. 15, 2856. — [2]) Privatmitteilung. — [3]) Ber. 14, 2470.

noch stark gefärbten Körper, der, auf geeignete Weise gereinigt, aus heißem Wasser in Nadeln kristallisiert, die bei 163° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_9NO
C	73,62	73,46 Proz.
H	6,30	6,12 „
N	9,45	9,52 „

Es ist also hier — wider Erwarten — nicht das Amidolacton entstanden; der erhaltene Körper ist nichts anderes als Hydrocarbostyril. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurde es in das bei 104° schmelzende Dichlorchinolin verwandelt.

Diese Entstehungsweise des Hydrocarbostyrils ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß sich bei der Reduktion des Lactons zunächst Amidohydrozimtsäure bildet, die dann, wie bekannt, in Hydrocarbostyril und Wasser zerfällt. Zur Bildung der Amidohydrozimtsäure ist aber ein Überschuß des Reduktionsmittels nötig, nichtsdestoweniger habe ich aber bei der Behandlung des Nitrolactons in Eisessig mit der für das Amidolacton berechneten Menge Zinnchlorür ausschließlich Hydrocarbostyril erhalten.

o-Nitrostyrol.

Während bei der Einwirkung kalter Sodalösung auf die o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure das β-Lacton so leicht entsteht, erhält man beim Behandeln derselben mit heißer Sodasolution keine Spur davon, sondern nur das entsprechende Styrol, die Milchsäure und die Zimtsäure. Trotzdem diese Methode kaum mehr als 10 Proz. der zur Anwendung gelangten Menge gebromter Säure an Styrol liefert, ist sie doch die vorteilhafteste zur Darstellung dieses Körpers.

Trägt man in heiße Sodalösung feingepulverte o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure ein und destilliert sofort mit Wasserdämpfen, so geht ein eigentümlich riechendes Öl über, welches sich zum Teil am Boden des Gefäßes absetzt, teilweise jedoch im Wasser gelöst bleibt, dem es sich durch Äther entziehen läßt. In eine Kältemischung gebracht, erstarrt das Öl zu einer prächtigen, weißen Kristallmasse. Diese Kristalle schmelzen jedoch schon wieder bei ca. 12 bis 13½°.

Die Analyse ergab die für o-Nitrostyrol berechneten Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_2$
C	64,76	64,42 Proz.
H	5,35	4,79 „
N	9,41	9,39 „

Das o-Nitrostyrol färbt sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure blau. Löst man das Styrol in Chloroform und läßt unter Eiskühlung ebenfalls in Chloroform gelöstes Brom in dasselbe tropfen, so findet eine Reaktion statt und nach dem Verdunsten des Lösungs-

mittels hinterbleibt ein Öl, welches bald erstarrt und, aus Alkohol umkristallisiert, in schön ausgebildeten Kristallen zu erhalten ist.

Die Kristalle erweichen bei 50⁰ und schmelzen bei 52⁰; sie sind mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig; eine Brombestimmung ergab, daß hier das o-Nitrostyroldibromid, $C_6H_4<^{NO_2}_{CHBr-CH_2Br}$, vorliegt.

	Gefunden	$C_8H_7NO_2Br_2$ verlangt
Br	52,24	51,77 Proz.

o-Nitrophenyl-β-milchsäure.

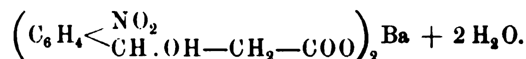
Neben 10 Proz. Nitrostyrol entstehen bei der Zersetzung der gebromten Säure mit heißer Sodalösung ca. 16 Proz. o-Nitrozimtsäure und ungefähr 42 Proz. o-Nitrophenyl-β-milchsäure. Zu letzterer Verbindung gelangt man mit Vorteil auch durch Erwärmen des Lactons mit Barytwasser.

Beim Zersetzen des entstandenen Baryumsalzes mit Salzsäure und nachherigem Ausschütteln mit Äther erhält man die reine Säure. Dieselbe ist in Alkohol und Wasser leicht löslich; aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert sie in sechsseitigen, prismatischen Täfelchen des monoklinen Systems. Die gelben durchsichtigen Kristalle schmelzen bei 126⁰ und gaben bei der Elementaranalyse gut stimmende Resultate.

	$C_6H_4<^{NO_2}_{CH.OH-CH_2-COOH}$ verlangt	Gefunden
C	51,18	51,37 Proz.
H	4,73	4,39 „
N	6,63	6,67 „

Die vorliegende Säure ist sehr beständig, und es ist mir auf keine Weise gelungen, aus derselben wieder das Lacton herzustellen. Erhitzt man sie im Einschmelzrohr mit verdünnter Schwefelsäure auf 190⁰, so spaltet dieselbe Wasser unter Bildung von o-Nitrozimtsäure ab, ein Beweis dafür, daß in der Säure die Hydroxylgruppe wirklich am β-Kohlenstoffatom sitzt. Durch Erwärmen mit konzentrierter, wässeriger Bromwasserstoffsäure erhält man aus der Milchsäure die o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure wieder, wodurch der genetische Zusammenhang beider direkt bewiesen ist. Behandelt man die o-Nitrophenyl-β-milchsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet intensive Blaufärbung durch Indoinbildung statt. Von den Salzen wurde das schön kristallisierende Natronsalz, das Baryum-, Silber-, Quecksilber-, Blei-, Cadmium- und Kupfersalz hergestellt. Der Methyläther schmilzt bei 51⁰.

Das in strahlenförmig gruppierten Nadeln kristallisierende Baryumsalz enthält 5,56 Proz. Wasser und 24,87 Proz. Baryum, folglich ist seine Formel:



$$\left(C_6H_4<^{NO_2}_{CH.OH-CH_2-COO}\right)_2Ba + 2H_2O.$$

säure die Hydroxylgruppe am zweiten Kohlenstoffatom enthält, so ergibt sich auch hieraus, daß die von mir erhaltene Oxysäure sowohl als die Brompropionsäure in der Tat β-Derivate sind.

Die in dieser Abhandlung mitgeteilte Methode, welche zur Herstellung eines β-Lactons geführt hat, beabsichtige ich weiter zu verfolgen, um zu prüfen, ob dieselbe eine allgemeine ist.

Diesbezügliche Versuche habe ich bereits in Angriff genommen.

---

161. Mit Benno Homolka: Über das Chinisatin.

(München; Ber. 16, 2216 [1883].)

Baeyer hat schon vor längerer Zeit das Oxindol durch Überführung in eine Nitrosoverbindung, nachherige Reduktion und Oxydation in Isatin verwandelt, und es ist ihm in neuerer Zeit nach einer in diesem Hefte erschienenen Mitteilung gelungen, diesen Körper auf dem nämlichen Wege auch aus dem Indoxyl darzustellen.

Wir haben nun Versuche in der Chinolinreihe angestellt, um nach derselben Methode zu dem Isatin des Chinolins zu gelangen, was auch in der Tat durch Anwendung des γ-Oxycarbostyrils von Baeyer und Bloem[1]) geglückt ist. Dieser Körper liefert nämlich ein Nitrosoderivat, welches den Isatoximen seinem ganzen Verhalten nach entspricht und ebenso wie diese durch Reduktion und nachherige Oxydation in das entsprechende Isatin übergeführt werden kann.

Nitroso-γ-oxycarbostyril.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man γ-Oxycarbostyril in ganz verdünnter Natronlauge, fügt etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) Natriumnitrit hinzu und gießt das Gemenge nach und nach in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein. Der entstandene ziegelrote Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so den Körper in Gestalt orangegelber, kleiner Prismen, welche schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und heißem Alkohol löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 208° unter Zersetzung.

Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen das Nitroso-γ-oxycarbostyril mit smaragdgrüner, ätzende fixe Alkalien mit rotbrauner Farbe auf.

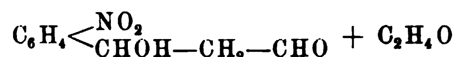
Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_3$
C	56,53	56,84 Proz.
H	3,30	3,15 „
N	14,68	14,73 „

---

[1]) Ber. 15, 2151.

In ihrer Arbeit über „Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd" erwähnen Baeyer und Drewsen bereits die Orthonitrophenyl-β-milchsäure und in einer mit dieser Mitteilung gleichzeitig erscheinenden Abhandlung führen sie den experimentellen Nachweis, daß ihre Säure, welche sie aus dem Kondensationsprodukt von Orthonitrobenzaldehyd mit Aldehyd, dem die Formel



$$C_6H_4<^{NO_2}_{CHOH-CH_2-CHO} + C_2H_4O$$

zukommt, erhalten haben, in der Tat die Orthonitrophenyl-β-milchsäure ist.

Ich habe die Versuche der Herren Baeyer und Drewsen nachgemacht, die Säure isoliert, einige Salze derselben hergestellt und sorgfältig mit der meinigen verglichen. Das Baryumsalz erhielt ich in konzentrisch gruppierten Nadeln. Bei der Analyse stellte es sich heraus, daß es 2 Mol. Kristallwasser enthält.

	Gefunden	Berechnet für $\left(C_6H_4<^{NO_2}_{CHOH-CH_2-COO}\right)_2 Ba + 2H_2O$
Ba	24,44	24,59 Proz.
H_2O	5,64	5,39 „

Das Bleisalz konnte ich in Form kristallisierter Blättchen erhalten, welche starken Fettglanz zeigen.

In der folgenden Tabelle habe ich in der Kolumne I die Eigenschaften der von Baeyer und Drewsen, in der Kolumne II die der von mir erhaltenen Säure $C_9H_8NO_5$ zusammengestellt.

	I	II
Schmelzpunkt	126°	126°
Kristallform	monokline, sechsseitige Tafeln	monokline, sechsseitige Tafeln
Liefert beim Erwärmen m. verdünnter Schwefelsäure auf 190° . .	Orthonitrozimtsäure	Orthonitrozimtsäure
Gibt, mit konz. Schwefelsäure erwärmt . . .	Indoin	Indoin
Das Barytsalz	kristallisiert in Nadeln und enthält 2 Mol. Wasser	kristallisiert in Nadeln und enthält 2 Mol. Wasser
Das Bleisalz	kristallisiert in Blättchen, zeigt Fettglanz	kristallisiert in Blättchen, zeigt Fettglanz

Aus dieser Vergleichung ergibt sich zur Evidenz die vollkommene Identität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen. Da Baeyer und Drewsen den Beweis erbracht haben, daß ihre Milch-

säure die Hydroxylgruppe am zweiten Kohlenstoffatom enthält, so ergibt sich auch hieraus, daß die von mir erhaltene Oxysäure sowohl als die Brompropionsäure in der Tat β-Derivate sind.

Die in dieser Abhandlung mitgeteilte Methode, welche zur Herstellung eines β-Lactons geführt hat, beabsichtige ich weiter zu verfolgen, um zu prüfen, ob dieselbe eine allgemeine ist.

Diesbezügliche Versuche habe ich bereits in Angriff genommen.

---

161. Mit Benno Homolka: Über das Chinisatin.

(München; Ber. **16**, 2216 [1883].)

Baeyer hat schon vor längerer Zeit das Oxindol durch Überführung in eine Nitrosoverbindung, nachherige Reduktion und Oxydation in Isatin verwandelt, und es ist ihm in neuerer Zeit nach einer in diesem Hefte erschienenen Mitteilung gelungen, diesen Körper auf dem nämlichen Wege auch aus dem Indoxyl darzustellen.

Wir haben nun Versuche in der Chinolinreihe angestellt, um nach derselben Methode zu dem Isatin des Chinolins zu gelangen, was auch in der Tat durch Anwendung des γ-Oxycarbostyrils von Baeyer und Bloem[1]) geglückt ist. Dieser Körper liefert nämlich ein Nitrosoderivat, welches den Isatoximen seinem ganzen Verhalten nach entspricht und ebenso wie diese durch Reduktion und nachherige Oxydation in das entsprechende Isatin übergeführt werden kann.

Nitroso-γ-oxycarbostyril.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man γ-Oxycarbostyril in ganz verdünnter Natronlauge, fügt etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) Natriumnitrit hinzu und gießt das Gemenge nach und nach in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein. Der entstandene ziegelrote Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so den Körper in Gestalt orangegelber, kleiner Prismen, welche schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und heißem Alkohol löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 208° unter Zersetzung.

Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen das Nitroso-γ-oxycarbostyril mit smaragdgrüner, ätzende fixe Alkalien mit rotbrauner Farbe auf.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_3$
C	56,53	56,84 Proz.
H	3,30	3,15 „
N	14,68	14,73 „

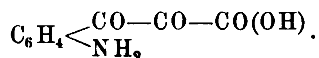
[1]) Ber. **15**, 2151.

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet für $C_9H_7NO_3$
C	60,9	60,9	—	61,01 Proz.
H	4,1	4,3	—	3,95 „
N	—	—	7,8	7,90 „
O	—	—	—	27,11 „
				99,97 Proz.

Chinisatinsäure.

Fein gepulvertes β-γ-Dioxycarbostyril wurde mit einigen Tropfen einer salzsauren Eisenchloridlösung angerührt, wobei es eine dunkelblaugrüne Färbung annimmt. Nun wurde noch mehr Eisenchloridlösung zugesetzt und so lange gelinde (auf 70 bis 80°) erwärmt, bis sich alles zu einer rotgelben Flüssigkeit gelöst hatte, aus der sich beim Erkalten schöne, schwach gelblich gefärbte Prismen abschieden. Dieselben wurden abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkristallisiert.

Die neue Verbindung erwies sich als eine starke Säure von der Zusammensetzung $C_9H_7NO_4$, entsprechend einer Orthoamidophenylglyoxylameisensäure:



$$C_6H_4<^{CO-CO-CO(OH)}_{NH_2}.$$

Wir nennen die Säure Chinisatinsäure und schlagen zugleich für das weiter unten zu besprechende innere Anhydrid derselben den Namen Chinisatin vor. Beide Namen sollen andeuten, daß sich die beiden Verbindungen in derselben Weise vom Chinolin ableiten, wie die Isatinsäure und das Isatin vom Indol.

Die Chinisatinsäure löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, aus welchem sie in schwach strohgelben Prismen kristallisiert; ihre Alkalisalze sind fast farblos und leicht löslich, das Silbersalz ist ein gelbgrüner, sehr leicht veränderlicher Niederschlag.

Erhitzt man eine wässerige Lösung der Säure zum Kochen, so färbt sie sich orangerot, welche Farbe beim Erkalten der Lösung verschwindet. Es ist diese Erscheinung jedenfalls darauf zurückzuführen, daß die Säure in der Hitze in wässeriger Lösung ihr inneres Anhydrid bildet, welches (wie weiter unten angegeben) rot ist, und beim Erkalten wieder Wasser aufnimmt.

Löst man die Säure in Eisessig, reduziert in der Wärme mit Zinkstaub, filtriert und läßt das Filtrat an der Luft stehen, so scheidet sich alsbald ein indigoblauer, in Wasser, Äther und Chlorofom unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff ab, während in der Flüssigkeit ein grüner Körper gelöst bleibt, der in Wasser löslich ist und demselben durch Chloroform entzogen werden kann. Die Farbe beider Substanzen wird von Säuren zerstört, durch Alkalien wieder hergestellt.

Die Analyse der Chinisatinsäure ergab folgende Zahlen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_9H_7NO_4$
C	55,6	55,8	55,9 Proz.
H	3,8	3,9	3,6 „
N	—	—	7,2 „
O	—	—	33,1 „
			99,8 Proz.

Erhitzt man kristallisierte Chinisatinsäure kurze Zeit im Luftbade auf 120 bis 125°, so färben sich die Kristalle ohne Formveränderung rot, indem die Säure unter Wasserabgabe in ihr inneres Anhydrid, $C_9H_5NO_3$, das Chinisatin, übergeht.

Theoretisch entspricht der Verwandlung der Chinisatinsäure in Chinisatin ein Gewichtsverlust von 9,4 Proz.; der quantitativ ausgeführte Versuch ergab folgende Zahlen:

0,2585 g Chinisatinsäure wurden im Platintiegel bei 125° bis zum konstanten Gewicht erhitzt; der Gewichtsverlust betrug:

0,0246 g = 9,51 Proz.

Die Elementaranalyse des Chinisatins ergab folgendes Resultat:

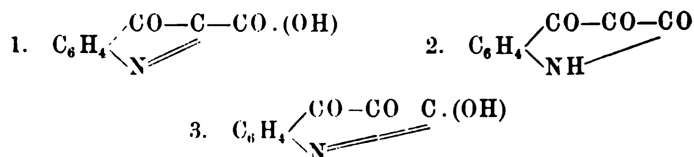
	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_9H_5NO_3$
C	61,7	—	61,7 Proz.
H	3,1	—	2,8 „
N	—	8,2	8,0 „
O	—	—	27,7 „
			100,2 Proz.

Das Chinisatin nimmt mit großer Leichtigkeit Wasser auf und geht sofort in die Chinisatinsäure über, wenn man es mit Wasser zusammenbringt, eine Umwandlung, die sogar beim Liegen an der Luft nach einigen Stunden stattfindet. In absolutem Alkohol löst sich das Chinisatin ohne Veränderung mit gelbroter Farbe auf; an der Luft entfärbt sich die Lösung unter Wasseraufnahme rasch.

Erhitzt man das Chinisatin über 125°, so färbt es sich dunkel und schmilzt langsam zwischen 255 und 260° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit.

Das Chinisatin löst sich in verdünnter Natronlauge zuerst mit rotgelber Farbe auf, die Lösung entfärbt sich jedoch in wenigen Augenblicken.

In bezug auf die Konstitution des Chinisatins sind von vornherein folgende drei Formeln ziemlich gleich wahrscheinlich:



d. h. das Chinisatin könnte 1. eine Carbonsäure sein oder 2. das Lactam oder 3. das Lactim der Chinisatinsäure.

Zur Entscheidung dieser Frage sollte zunächst der Äthyläther der Chinisatinsäure auf seine Fähigkeit, beim Erwärmen ein inneres Anhydrid zu geben, untersucht werden; doch blieb die Arbeit ohne Erfolg, da der Äther, aus dem Silbersalze in Gestalt eines gelben Öls erhalten, beim Erwärmen an der Luft sofort verharzte.

Ebenso mißglückte der Versuch, ein Natriumsalz des Chinisatins zu isolieren. Als das Chinisatin zu diesem Zwecke in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol eingetragen wurde, färbte sich die Lösung zwar im ersten Momente infolge der Bildung eines Natriumsalzes rot, jedoch schied sich gleich darauf eine ganz andere Verbindung in prachtvollen, langen, indigoblauen Nadeln aus.

Zu günstigeren Resultaten gelangten wir endlich durch die Untersuchung eigentümlicher Verbindungen, die das Chinisatin mit Anilin und Benzol bildet, und die später ausführlicher beschrieben werden sollen. Dieselben lösen sich nämlich in Alkalien, werden aber durch Kohlensäure wieder ausgefällt, woraus hervorgeht, daß das Chinisatin keine Carbonsäure sein kann. Es bleibt demnach nur die Auswahl zwischen der Formel des Lactams und des Lactims der Chinisatinsäure übrig, welche aber erst nach Untersuchung der Ätherarten getroffen werden kann.

---

162. A. Schillinger und S. Wleügel: Über Anthroxanaldehyd und Anthroxansäure.

(München; Ber. 16, 2222 [1883].)

Nachdem Baeyer durch seine in den Jahren 1879/80 ausgeführten Untersuchungen zu der Ansicht gekommen war, daß alle Orthoamidoverbindungen, welche in der Seitenkette das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form der Alkohol-, Aldehyd-, Aceton- oder Säuregruppe enthalten, unter Wasserabspaltung Glieder der Indol- oder Chinolinreihe zu liefern imstande sind [1]), suchte er auf diesem Wege durch Darstellung des Orthonitrophenylessigsäurealdehydes zu einer einfachen Synthese des Indols zu gelangen. Da die direkte Nitrierung des Phenylessigsäurealdehydes wenig Aussicht auf Erfolg hatte, destillierte er Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasserdämpfen [2]) in der Erwartung, hierbei den gewünschten Körper zu erhalten, nachdem er sich vorher überzeugt hatte, daß die Phenyloxyacrylsäure unter diesen Umständen Phenylessigsäurealdehyd liefert. Als jedoch nach diesem Verfahren ganz andere, nicht in Indol überführbare, Produkte erhalten wurden, veranlaßte er den einen (S.) von uns, dieselben unter seiner Leitung einer Unter-

[1]) Ber. 13, 123. — [2]) Ber. 13, 2262.

suchung zu unterwerfen, die aber wegen einer Veränderung in der Lebensstellung von diesem nicht vollendet werden konnte. Der andere (W.) hat nun die angefangene Arbeit aufgenommen und so weit gefördert, daß eine Veröffentlichung der gewonnenen Resultate ratsam erscheint, obgleich die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Anthroxanaldehyd.

Destilliert man eine Lösung von 1 Tl. Orthonitrophenyloxyacrylsäure in 40 Tln. Wasser im Dampfstrom, so geht mit dem Wasser ein gelbliches Öl über, welches zum größten Teil darin gelöst bleibt. Das ätherische Extrakt des Destillats hinterläßt nach dem Entfernen des Äthers ein Öl, welches aus einer Lösung des Anthroxanaldehydes in Anthranil [1]) besteht und ersteren entweder sogleich oder nach einigem Stehen in Form gelblicher Kristalle ausscheidet.

Da die Ausbeute an dem neuen Körper hierbei eine geringe ist, wurden sehr viele Versuche zur Ermittelung eines besseren Verfahrens angestellt, welche indessen keinen durchschlagenden Erfolg hatten. Am besten bewährte sich noch folgende Methode.

Eine Lösung von Orthonitrophenyloxyacrylsäure in dem gleichen Gewichte Eisessig wird einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist, dann mit Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisiert und endlich im Dampfstrom so lange destilliert, bis das Übergehende nach Zusatz von Ammoniak und Zinkstaub nicht mehr eine Rotfärbung zeigt. Der mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug des Destillates hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers eine mit Anthranil durchfeuchtete Kristallmasse von Anthroxanaldehyd, deren Gewicht etwa 10 Proz. der angewendeten Substanz beträgt. Zur Entfernung des Anthranils kocht man dieselbe mit Ligroin aus, in welchem die neue Substanz ziemlich schwer löslich ist.

Aus der heißen Ligroinlösung scheidet sich beim Erkalten der Anthroxanaldehyd in Form langer, gelblicher Nadeln ab, welche einen schwach aromatischen, stechenden Geruch besitzen. Er löst sich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten fast völlig ebenfalls in gelblichen Nadeln ab. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig und reizt dann stark zum Niesen. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er mit Ausnahme des Ligroins leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 72,5°, bei vorsichtigem weiteren Erhitzen sublimiert er unzersetzt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zu der Formel $C_8H_5NO_2$ führen:

	Berechnet	Gefunden
C	65,31	65,34 Proz.
H	3,40	3,54 „

[1]) Friedländer und Henriquez, Ber. 15, 2105.

Der Körper ist also mit Isatin isomer.

Der Anthroxanaldehyd zeigt eine Reihe charakteristischer Reaktionen.

Eine Lösung in sehr verdünntem wässerigen Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Zinkstaub bei gelindem Erwärmen intensiv rotviolett.

Kocht man eine wässerige Lösung, welche zugleich Anthranil enthält, wie sie z. B. bei der Darstellung des Aldehydes gewonnen wird, unter Zusatz von viel Eisenvitriol, so scheiden sich feine, seidenglänzende Nadeln von roter Farbe ab, welche durch Lösen in Chloroform von etwas beigemengtem Eisenoxyd getrennt werden können. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine rote, kristallinische Masse, welche kein Eisen enthält, über 215° unter Zersetzung schmilzt und basische Eigenschaften besitzt. Der Anthroxanaldehyd allein zeigt diese Reaktion ebensowenig wie das Anthranil.

Der Anthroxanaldehyd verhält sich endlich in allen Beziehungen wie ein Aldehyd. Er ist leicht löslich in konzentrierter Natriumbisulfitlösung und läßt sich daraus erst nach dem Ansäuern mit einer starken Säure vermittelst Äther ausziehen. Fuchsinschweflige Säure wird beim Schütteln damit intensiv rot gefärbt. Ammoniak wirkt energisch darauf ein, die anfangs klare Lösung trübt sich in kurzer Zeit unter Abscheidung von farblosen Öltropfen, die sich allmählich in weiße Flocken verwandeln.

Anilin löst den Aldehyd unter Erwärmung und Bildung eines Öles, welches in großen, fächerförmigen Kristallen erstarrt, die bei circa 40° schmelzen. Oxydationsmittel verwandeln den Aldehyd in die entsprechende Säure.

Anthroxansäure.

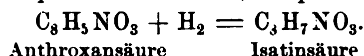
Der Anthroxanaldehyd wird in wässeriger Lösung durch frisch gefälltes Silberoxyd oder ammoniakalische Silberlösung oder auch Kaliumpermanganat zu Anthroxansäure oxydiert. Zur Darstellung derselben versetzt man am besten eine abgekühlte Lösung des Aldehydes in sehr verdünnter Natronlauge mit einem Male mit der berechneten Menge einer vierprozentigen Permanganatlösung, filtriert, säuert ganz schwach an und behandelt die Flüssigkeit in der Wärme mit Tierkohle. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Anthroxansäure in Form feiner, verfilzter, weißer Nadeln ab. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_8H_5NO_3$ entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
C	58,89	58,78 Proz.
H	3,07	3,28 „

Die Säure kann leicht aus Wasser umkristallisiert werden, da sie in heißem ziemlich, in kaltem fast gar nicht löslich ist. Sie löst sich ferner in Aceton leicht, schwieriger in Eisessig und noch weniger in Benzol und anderen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 190

bis 191°, doch tritt bei dieser Temperatur schon Zersetzung ein. Sie ist eine starke Säure und zersetzt kohlensaure Alkalien schon in der Kälte. Basische Eigenschaften konnten an ihr nicht wahrgenommen werden.

Löst man die Anthroxansäure in verdünntem Ammoniak und fügt unter gelindem Erwärmen eine Eisenvitriollösung hinzu, so erhält man nach dem Abfiltrieren des gebildeten Eisenoxyds eine gelbliche Flüssigkeit, aus der sich nach dem Ansäuern Isatin extrahieren läßt. Die Reaktion, welche fast quantitativ verläuft, entspricht folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Anthroxansäure}}{C_8H_5NO_3} + H_2 = \underset{\text{Isatinsäure}}{C_8H_7NO_3}.$$

Theoretisches.

Für die Aufstellung einer rationellen Formel der Anthroxanverbindungen kommen wesentlich zwei Punkte in Betracht, nämlich das Vorhandensein der Aldehyd- und der Säuregruppe, und zweitens die leichte Überführung der Anthroxansäure in Isatinsäure durch ein schwaches Reduktionsmittel.

Man könnte hiernach vermuten, daß die Anthroxansäure nichts anderes als Azophenylglyoxylsäure



$$HOCOCOC_6H_4N_2C_6H_4COCOOH$$

sei, welche eine den Resultaten der Analyse entsprechende Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O_6$ besitzt und durch Reduktion in Isatinsäure überführbar sein muß, indessen sprechen mehrere Gründe gegen diese Annahme.

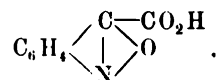
Zunächst ist die Anthroxansäure farblos und in Wasser schwer löslich, während die Azophenylglyoxylsäure der Analogie nach gelb und in Wasser leicht löslich sein sollte. Ferner gibt dieselbe mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure nicht die für die Phenylglyoxylsäure charakteristische rote Färbung, und endlich ist es höchst unwahrscheinlich, daß ein Aldehyd von der Zusammensetzung



$$HOCCOC_6H_4N_2C_6H_4COCOH$$

die Eigenschaften des Anthroxanaldehydes, mit Wasser leicht flüchtig und darin schwer löslich zu sein, besitzen würde.

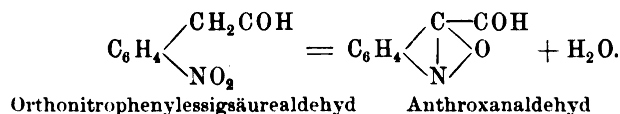
Nimmt man dagegen die Molekulargröße der Anthroxansäure halb so groß an, so ergibt sich unter Berücksichtigung des Vorhandenseins der Carboxylgruppe und der Überführung in Isatin als einfachster Ausdruck der Konstitution die Formel,



welche zugleich die einzig mögliche ist, wenn man den vorhandenen Analogien Rechnung trägt. Diese Formel, welche die Anthroxansäure

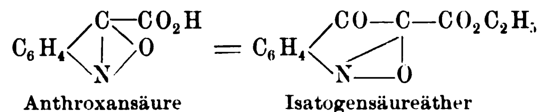
an die Seite der Isatogensäure stellt, erklärt in der Tat sowohl ihre Entstehung als auch ihr Verhalten aufs Beste.

Die Orthonitrophenyloxyacrylsäure sollte beim Destillieren mit Wasser eigentlich entsprechend dem Verhalten der nichtnitrierten Verbindung Orthonitrophenylessigsäurealdehyd geben. Da man nun aber aus Baeyers Untersuchungen weiß, daß die in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe mit großer Energie auf eine in Umbildung begriffene Seitenkette einwirkt, so ist es nicht zu verwundern, daß in diesem Falle das an und für sich ziemlich labile CH_2 des Phenylessigsäurealdehydes unter diesen Umständen angegriffen und durch eine mit Wasserabspaltung verbundene Verschmelzung mit der Nitrogruppe in die von Baeyer Carbazoxygruppe genannte Form übergeführt wird:



Orthonitrophenylessigsäurealdehyd — Anthroxanaldehyd

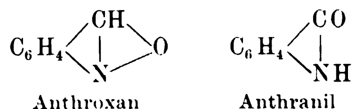
Die Anthroxansäure würde sich demnach von der Isatogensäure nur dadurch unterscheiden, daß die Carbazoxygruppe das eine Mal das erste, das andere Mal das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette enthält:



Anthroxansäure — Isatogensäureäther

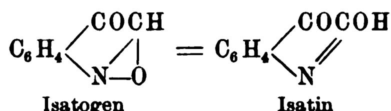
Das Verhalten der Anthroxansäure stimmt mit dieser Annahme vollständig überein, indem sie ja durch gelinde Reduktionsmittel in ähnlicher Weise reduziert wird wie der Isatogensäureäther.

Grosses Interesse würde nach dem Gesagten die Abspaltung von Kohlensäure von der Anthroxansäure haben, da man erwarten könnte, dadurch zu dem freien Anthroxan zu gelangen. Leider mißglückten aber alle in dieser Richtung angestellten Versuche, indem sowohl beim Erhitzen mit Wasser auf 200° als auch beim Destillieren mit Kalk eine tief eingreifende Zersetzung stattfand. Ob ein solches Anthroxan, welches nach den Untersuchungen von Friedländer und Wleügel mit Anthranil isomer sein müßte:



Anthroxan — Anthranil

überhaupt existenzfähig ist, erscheint sehr fraglich, da es ebensowenig gelungen ist, das freie Isatogen darzustellen, und das gleichzeitige Auftreten des Anthranils bei der Darstellung des Anthroxanaldehydes es wahrscheinlich macht, daß das Anthroxan sich ebenso zu Anthranil umlagert wie das Isatogen zu Isatin.



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

172. Mit Paul Fritsch: Über die o-Oxyphenylessigsäure und ihre Derivate.

(München; Ber. **17**, 973 [1884].)

H. Salkowski hat in einer im letzten Hefte dieser Berichte [1]) erschienenen Abhandlung „über die isomeren Oxyphenylessigsäuren" die Absicht ausgesprochen, zu untersuchen, ob die o-Oxyphenylessigsäure imstande ist, ein inneres Anhydrid zu geben. Seine Versuche haben zwar bisher kein positives Resultat ergeben, indessen bittet er doch, ihm das weitere Studium der Oxyphenylessigsäuren zu überlassen.

Wir bedauern nun sehr, diesem Wunsche nicht willfahren zu können, weil wir schon vor einiger Zeit und zwar auf einem ganz anderen Wege die o-Oxyphenylessigsäure und das innere Anhydrid derselben dargestellt haben. Die Untersuchung ist zwar noch nicht abgeschlossen, indessen zwingt uns die erwähnte Publikation, schon jetzt eine vorläufige Mitteilung darüber zu machen.

Um zur o-Oxyphenylessigsäure zu gelangen, haben wir die Isatinsäure durch die Diazoverbindung in die o-Oxyphenylglyoxylsäure verwandelt und diese zuerst mit Natriumamalgam und dann mit Jodwasserstoff reduziert. Es bildet sich hierbei in der ersten Operation die o-Oxymandelsäure und in der zweiten die o-Oxyphenylessigsäure.

o-Oxyphenylglyoxylsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde eine Lösung von Isatin in etwas überschüssiger, verdünnter Natronlauge mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nach dem Abkühlen mit Eiswasser in überschüssige, stark erkältete, verdünnte Schwefelsäure langsam eingegossen. Man erwärmt dann die so erhaltene Lösung von o-Diazophenylglyoxylsäure allmählich auf etwa 60°, wobei reichliche Mengen von Stickstoff entweichen, filtriert nach dem Erkalten von etwas ausgeschiedenem Harz ab und extrahiert mit Äther.

Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers ein dickflüssiges, dunkelrot gefärbtes Öl, welches bisweilen nach längerem Stehen kristallinisch erstarrt. Durch mehrmaliges Behandeln der wässerigen Lösung mit Tierkohle wurde eine nur noch schwach gelblich gefärbte Säure erhalten, welche aus einer mit Ligroin versetzten Benzol-

[1]) Ber. **17**, 504.

lösung in konzentrisch gruppierten Nadeln kristallisierte und bei 43 bis 44° unregelmäßig schmolz.

Wir haben uns bisher mit der Reindarstellung dieser immer Salicylsäure als Beimischung enthaltenden Säure nicht eingehender beschäftigt und uns begnügt, in dem Rohprodukt die Gegenwart einer Ketonsäure vermittelst Phenylhydrazin nachzuweisen, welches damit eine aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung liefert.

o-Oxymandelsäure.

Läßt man eine alkalische Lösung der rohen o-Oxyphenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam mehrere Tage stehen, so kann man nach dem Ansäuern mit Äther eine sirupartige Säure extrahieren, welche nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Dieselbe ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit der von Plöchl aus Salicylaldehyd dargestellten o-Oxymandelsäure, indessen haben wir uns mit der Reinigung und Untersuchung dieser Substanz ebenfalls nicht weiter aufgehalten, weil das Reduktionsprodukt derselben durch seine große Kristallisationsfähigkeit die Isolierung der Zwischenprodukte unnötig machte.

o-Oxyphenylessigsäure.

Die o-Oxymandelsäure wird durch Jodwasserstoffsäure sehr leicht reduziert. Kocht man dieselbe mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° einmal auf, so entzieht Äther nach Zusatz von Wasser und schwefliger Säure der Flüssigkeit eine ölige Säure, welche schnell kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung verwandelt man dieselbe am besten in das weiter unten zu beschreibende Lacton, löst dieses in Alkali auf und extrahiert nach dem Ansäuern mit Äther. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die o-Oxyphenylessigsäure in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 137°, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C	63,16	62,95 Proz.
H	5,26	5,49 „

Die wässerige Lösung der Säure wird ebenso wie die der Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Lacton der o-Oxyphenylessigsäure.

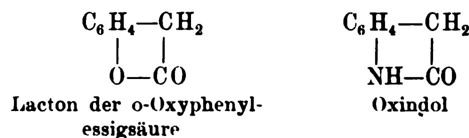
Destilliert man die o-Oxyphenylessigsäure über freiem Feuer, so entweicht zuerst Wasserdampf, und es geht dann bei 236 bis 238° ein Öl über, welches in der Vorlage kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung dieser Substanz, und besonders zur Entfernung von beigemengter Salicylsäure, wurde die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt und der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand in heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen trübt sich die Flüssigkeit milchig und

scheidet beim ruhigen Stehenlassen große, federbartartige, farblose Kristallaggregate aus. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurden auch große, rautenförmige Tafeln erhalten. Das Lacton schmilzt bei 49° und siedet etwa bei 236 bis 238°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_8H_6O_2$	Gefunden
C	71,6	71,2 Proz.
H	4,5	4,7 „

Durch längere Berührung mit heißem Wasser wird das Lacton in die Säure verwandelt, Auflösung in Alkalien bewirkt diese Umwandlung sofort.

Das Lacton entspricht durchaus dem Oxindol, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Lacton der o-Oxyphenylessigsäure — Oxindol

---

174. Carl Forrer: Über die Abkömmlinge des Phenylessigsäurealdehydes.

(München; Ber. **17**, 982 [1884].)

Der zu den folgenden Versuchen verwendete Phenylessigsäurealdehyd wurde nach dem Erlenmeyerschen Verfahren durch Destillation einer mit Soda versetzten Lösung von Phenylchlormilchsäure dargestellt. 1 Tl. der nach Glasers Vorschrift bereiteten Phenylchlormilchsäure wurde mit 10 Tln. einer wässerigen Kochsalzlösung und $^1/_2$ Tl. Soda versetzt und dann im Dampfstrom unter allmählicher Hinzufügung von $^1/_4$ Tl. Soda destilliert. Wegen der leichten Löslichkeit des Aldehydes wurde das wässerige Destillat mit Kochsalz gesättigt, von neuem destilliert und diese Operation mehrmals wiederholt. Die Ausbeute betrug circa 30 Proz. der angewendeten Säure oder 50 Proz. der Theorie [1]).

I. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenylessigsäurealdehyd.

ω-Dichloräthylbenzol.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Phenylessigsäurealdehyd verläuft in der normalen Weise, indem das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt wird. Zur Ausführung dieser Operation ist es am zweckmäßigsten, den gut getrockneten Aldehyd zu überschüssigem — das Doppelte der berechneten Menge — und mit Eis abgekühltem

---

[1]) Vgl. auch Lipp, Ber. **16**, 1286.

Pentachlorid allmählich zutropfen zu lassen, das Produkt zur Entfernung des Phosphoroxychlorids anhaltend mit Wasser zu waschen und dann im Dampfstrom zu destillieren. Eine Chlorbestimmung ergab 38,98 Proz. Cl, während die Formel $C_8H_8Cl_2$ 40,57 Proz. verlangt.

Das ω-Dichloräthylbenzol ist, frisch bereitet, eine schwere, stechend und etwas nach Terpentinöl riechende, farblose Flüssigkeit, die aber selbst in verschlossenen Gefässen nach kurzer Zeit unter beständiger Chlorwasserstoffentwickelung dickflüssig wird. Bei der Destillation zersetzt es sich vollständig. Das ω-Dichloräthylbenzol wird schon in der Kälte von alkoholischem Kali unter Abscheidung von Chlorkalium angegriffen. Nach mehrstündigem Kochen, schneller beim Erhitzen auf 120°, ist es vollständig in ω-Chlorstyrol, das alte α-Chlorstyrol, verwandelt. Nach der Destillation mit Wasserdämpfen wurde das so gewonnene Öl vermittelst ammoniakalischer Kupferchlorürlösung von einer ganz geringen Menge Phenylacetylen befreit und dann der Destillation unterworfen. Es siedete bei 715 mm Druck bei 195,5 bis 196,5° vollständig unzersetzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für C_8H_7Cl	Gefunden
C	69,3	69,3 Proz.
H	5,1	5,5 „
Cl	25,6	25,4 „

Mit sehr konzentriertem alkoholischen Kali im zugeschmolzenen Rohr stark erhitzt, gab es ein chlorfreies Öl, welches bei der Destillation mit Wasser Phenylessigsäurealdehyd lieferte. Es stimmt dies vollständig mit den späteren Beobachtungen von Jutz [1]) überein, welcher gefunden hat, daß das ω-Chlorstyrol mit alkoholischem Kali Phenylvinyläther liefert, welcher leicht in Phenylessigsäurealdehyd übergeführt werden kann.

Die eben beschriebenen Reaktionen entsprechen folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5CH_2CHO + PCl_5 = C_6H_5CH_2CHCl_2 + POCl_3$$

Phenylessigsäurealdehyd ω-Dichloräthylbenzol.

$$C_6H_5CH_2CHCl_2 = C_6H_5CH{=}CHCl + HCl.$$

ω-Dichloräthylbenzol ω-Chlorstyrol

Das ω-Dichloräthylbenzol ist das dritte Exodichloräthylbenzol, und damit sind zugleich alle möglichen Fälle erschöpft, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Exodichloräthylbenzole:

$C_6H_5.CCl_2.CH_3$, α*-Dichloräthylbenzol aus Acetophenon [2]).
$C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$, α*-ω-Dichloräthylbenzol aus Styrol.
$C_6H_5.CH_2.CHCl_2$, ω-Dichloräthylbenzol aus Phenylessigsäurealdehyd.

---

[1]) Jutz, Inaug.-Diss. München 1882. — [2]) α* bedeutet das α nach Baeyers Schreibweise; vgl. dessen Abhandlung zur chem. Nomenklatur Ber. 17, 960.

Aus diesen können durch Chlorwasserstoffabspaltung zwei Chlorstyrole entstehen:

Exochlorstyrole:


$C_6H_5 . CCl = CH_2$, α*-Chlorstyrol,


$C_6H_5 . CH = CHCl$, ω-Chlorstyrol.

II. Nitrierung des Phenylessigsäurealdehydes.

Die Nitrierung des Aldehydes verdient besonderes Interesse, weil die Reduktion des Orthonitroderivates nach Baeyers Untersuchungen glatt zum Indol führen muß. Da nun die direkte Nitrierung von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg hatte, versuchte derselbe auf einem anderen Wege zu dem Orthonitrophenylessigsäurealdehyd zu gelangen, indem er Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasserdämpfen destillierte. Hierbei bildete sich indessen ein anderer Körper, der Anthroxanaldehyd, welcher nach Schillinger und Wleügels[1]) Untersuchungen ein Molekül Wasser weniger enthält als die genannte Verbindung.

Da es nach diesen Erfahrungen zweifelhaft war, ob das Orthonitroderivat überhaupt im freien Zustande existieren kann, schien es notwendig, wenigstens doch den Versuch zu machen, durch direkte Nitrierung zu demselben zu gelangen, obgleich man sich wegen der leichten Veränderlichkeit des Phenylessigsäurealdehydes auf sehr geringe Ausbeuten gefaßt machen mußte.

Abgekühlter Phenylessigsäurealdehyd wurde tropfenweise in die zehnfache Menge farbloser Salpetersäure vom spez. Gew. 1,47 bis 1,5 bei — 10 bis — 15° eingetragen, und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Das durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Soda gereinigte Produkt bildete ein rotbraunes Harz, welches mit Wasserdampf destilliert wurde. Als das ätherische Extrakt dieses Destillates noch einmal im Dampfstrom übergetrieben wurde, erstarrte das zuerst übergehende Öl in Blättchen, das darauf folgende in feinen Nadeln.

Die so erhaltenen Blättchen zeigten Atlasglanz und schmolzen bei 100 bis 106°. Bei der Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub und darauf folgende Destillation und Extraktion des Destillates mit Ligroin wurde ein Öl erhalten, welches der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden konnte, aber alle Reaktionen des Indols — Pikrinsäureverbindung, Färbung von Fichtenholz, roter Niederschlag mit salpetriger Säure — in charakteristischer Weise zeigte. Es kann also wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die beschriebenen Blättchen aus Orthonitrophenylessigsäurealdehyd bestehen.

Die Nädelchen zeigten den Schmelzpunkt 133 bis 136°, gaben kein Indol und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Nitrobenzoesäure, deren Schmelzpunkt annähernd mit dem der Paranitrobenzoe-

[1]) Ber. 16, 2222.

säure übereinstimmte. Es lag hier also wohl der Paranitrophenylessigsäurealdehyd vor.

Obige Versuche sind im Wintersemester 1881/82 auf Veranlassung von Herrn Prof. Baeyer angestellt worden.

---

175. Mit Benno Homolka: Über das Chinisatin.

(München: Ber. 17, 985 [1884].)

In unserer ersten Mitteilung über das Chinisatin [1]) haben wir es dahingestellt sein lassen, ob dasselbe durch Vereinigung des ω- oder α-Kohlenstoffatoms [2]) mit dem Stickstoff der Chinisatinsäure entsteht und ob es in ersterem Falle ein Lactam oder Lactim ist. Das Studium der Einwirkung des Hydroxylamins hat nun ergeben, daß das Chinisatin ein ω-Lactim der Chinisatinsäure ist.

2-Chinisatoxim [3]).

Freies Hydroxylamin verwandelt das Chinisatin wie alle anderen schwachen, alkalischen Reduktionsmittel in einen blauen Farbstoff. Salzsaures Hydroxylamin liefert dagegen mit Leichtigkeit das Chinisatoxim.

Zur Darstellung des letzteren wurde Chinisatin mit etwas mehr als der berechneten Menge des salzsauren Salzes und mit 100 Tln. absoluten Alkohols zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Flüssigkeit hinterließ nach dem Verdunsten orangefarbene Prismen, welche, durch Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, den Schmelzpunkt 208° und alle Eigenschaften des l. c. von uns beschriebenen Nitroso-γ-oxycarbostyrils zeigten.

Das Resultat der Analyse stimmte ebenfalls mit dieser Annahme überein.

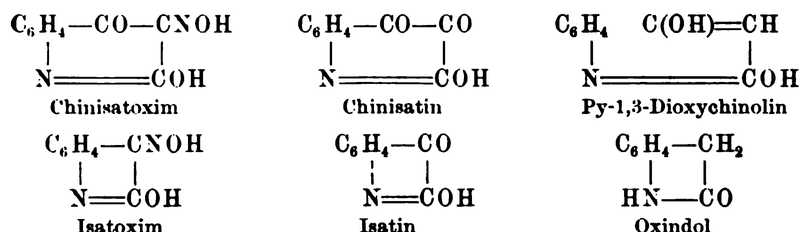
	Berechnet für $C_9H_6N_2O_4$	Gefunden
C	56,84	56,9 Proz.
H	3,15	3,3 „

Ein weiterer Beweis für die Identität der beiden Substanzen wurde durch die Überführung des Chinisatoxims in β-γ-Dioxycarbostyril und Chinisatin beigebracht, welche ganz in derselben Weise verlief wie bei Anwendung von Nitroso-γ-oxycarbostyril.

Das Chinisatin steht daher in demselben Verhältnis zum Py(1,3)-Dioxychinolin (γ-Oxycarbostyril) und zum Chinisatin, wie das Isatoxim zum Oxindol und zum Isatin:

---

[1]) Ber. 16, 2216. — [2]) Vgl. Baeyer „Zur chem. Nomenklatur", Ber. 17, 960. — [3]) Die Bezeichnung 2 soll hier bedeuten, daß das zweite Kohlenstoffatom des Pyridinringes, vom Stickstoff aus gerechnet, mit der Oximgruppe verbunden ist.

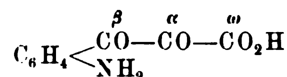


Isatin und Chinisatin geben mit Hydroxylamin unter einfacher Wasserabspaltung die entsprechende Oximverbindung, welche identisch ist mit dem aus Oxindol und Py-1,3-Dioxychinolin durch Einwirkung der salpetrigen Säure entstehenden Isonitrosokörper.

Bei Aufstellung der obigen Formeln ist die Annahme gemacht, daß das γ-Oxycarbostyril ein Lactim, d. h. das Py-1,3-Dioxychinolin ist, was zwar nicht bewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich ist. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure ist eine Umwandlung der Lactim- in die Lactamgruppe nicht zu erwarten, da umgekehrt das Lactam — Oxindol — durch salpetrige Säure in ein Lactim — Isatoxim — übergeführt wird [1]).

Dieser letztere Umstand macht es sehr wahrscheinlich, daß, selbst wenn das γ-Oxycarbostyril ein Lactam wäre, die Isonitrosoverbindung ein Lactim sein müßte.

Da nun die Isonitrosoverbindung des γ-Oxycarbostyrils identisch ist mit dem Chinisatoxim, so ist damit auch die Konstitution des Additionsproduktes von Hydroxylamin und Chinisatin festgestellt. Hieraus folgt, daß bei der Bildung des Chinisatins aus Chinisatinsäure:



der Stickstoff nicht mit dem α-, sondern mit dem ω-Kohlenstoffatom in Verbindung tritt, d. h. daß das Chinisatin nicht ein Indol-, sondern ein Chinolinderivat ist.

Was die Frage betrifft, ob es zur Klasse der Lactame oder Lactime gehört, so können wir für die Entscheidung derselben keine experimentellen Beweise beibringen, indessen macht die Analogie mit dem Isatin das Vorhandensein der Lactimgruppe im höchsten Grade wahrscheinlich.

Ebenso wie bei der Addition des Hydroxylamins zum Isatin die Lactimgruppe unverändert erhalten bleibt, so wird dies aller Wahrscheinlichkeit nach auch beim Chinisatin der Fall sein.

Damit wäre die Richtigkeit der in obiger Tabelle befindlichen Formel des Chinisatins so gut wie bewiesen.

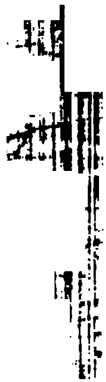
---

[1]) Ber. 16, 1710.



V.

;ER PYRROL UND PYRIDINBASEN.'



32b. Martin Goldschmidt: Vorläufige Notiz über eine Darstellungsweise des Pyrrols und eine aus diesem hervorgehende Säure.

(Berlin; Zeitschr. f. Chem. **1867**, 280.)

Ich habe die Darstellung des Pyrrols auf die Weise vorgenommen, daß ich schleimsaures Ammoniak mit Glycerin in einer Retorte auf 180 bis 200° erhitzte. Bei dieser Temperatur findet die Spaltung des schleimsauren Ammoniaks in kohlensaures Ammoniak und Pyrrol, welches in die Vorlage destilliert, in sehr regelmäßiger Weise statt, so daß diese Methode eine größere Ausbeute und ein reineres Produkt gibt als die der trockenen Destillation.

Bei Behandlung von Pyrrol mit Silberoxyd findet Reduktion des letzteren statt. Es wird dadurch eine wohl charakterisierte Säure gebildet, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist, mit Silber und Blei schwer lösliche Verbindungen gibt und beim Erhitzen in Nadeln sublimiert.

Weitere Angaben über diese Säure, die über die Konstitution des bis jetzt noch wenig gekannten Pyrrols nähere Auskunft zu geben verspricht, behalte ich mir vor.

---

45. N. Lubavin: Beiträge zur Geschichte des Pyrrols.

(Berlin; Ber. **2**, 99 [1869].)

Pyrrol, welches bekanntlich bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Ammoniak, Knochen, Steinkohlen usw. entsteht, war bis jetzt verhältnismäßig sehr wenig untersucht. Man wußte bloß, daß seine Zusammensetzung C_4H_5N ist, daß es keine Salze gibt, durch schmelzendes Kalihydrat nicht zersetzt wird, durch Behandeln mit Säuren in ein kondensiertes Produkt, sogenanntes Pyrrolrot, übergeht und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färbt.

Vor zwei Jahren hat Goldschmidt[1]) gefunden, daß Pyrrol sich bei Oxydation mit feuchtem Silberoxyd in einen kristallinischen Körper

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 280.

verwandelt, der mit sauren Eigenschaften begabt ist. Er hat aber immer sehr wenig von dieser Substanz bekommen und die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt.

Nach dem Vorschlage von Prof. Baeyer habe ich das Studium von Pyrrol übernommen. Zuerst beschäftigte ich mich mit der Wiederholung der Versuche von Goldschmidt. Obgleich ich mit größeren Quantitäten von Pyrrol gearbeitet habe, so gelang es mir doch ebensowenig, wie dem genannten Chemiker, ein einfaches Oxydationsprodukt daraus zu bekommen. Wenn man etwa zwei Moleküle Silberoxyd auf ein Molekül Pyrrol zuerst in der Kälte und nachher im Wasserbade einwirken läßt und dann filtriert, so bekommt man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die stark nach Pyrrol riecht und bei der Destillation viel unverändertes Pyrrol mit Wasserdämpfen übergehen läßt. Die Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des überschüssigen Pyrrols zurückbleibt, gibt mit ammoniakalischem essigsauren Blei einen weißen, körnigen Niederschlag. Neutrales essigsaures Blei bewirkt keine Fällung. Wenn der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die abfiltrierte Lösung eingedampft wird, so bekommt man einen kristallinischen, gelb gefärbten Rückstand, der sauer reagiert und sich in Wasser löst. Die Menge von diesem Produkt war aber sehr klein. Wahrscheinlich geht die Oxydation des Pyrrols beim Behandeln mit Silberoxyd gleich weiter. Ich habe mich nämlich überzeugt, daß der entstandene kristallinische Körper Silberoxyd fast ebenso leicht reduziert wie Pyrrol selbst.

Ich suchte verschiedene andere Reaktionen mit Pyrrol auszuführen, aber mit sehr wenig Erfolg: gegen Reagentien verhält sich Pyrrol größtenteils indifferent oder verwandelt sich in Pyrrolrot. Zuletzt versuchte ich, alkalische Metalle auf Pyrrol einwirken zu lassen. Natrium reagiert in der Kälte auf Pyrrol gar nicht, und beim Erhitzen tritt auch hier nur eine schwache Gasentwickelung ein. Kalium reagiert dagegen sehr stark darauf und löst sich unter starker Gasentwickelung und Erwärmung zu einer dicken, fast farblosen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Diese Verbindung ist vermutlich Pyrrolkalium von der Zusammensetzung C_4H_4KN, da sie mit Wasser wieder unverändertes Pyrrol gibt und mit Jodäthyl ein entsprechendes Äthylpyrrol.

Man bringt zur Darstellung dieser Verbindung in eine Retorte mit aufsteigendem Kühler ein Gemisch von Pyrrol mit der fünf- bis siebenfachen Menge Jodäthyl, trägt dann ein Atomgewicht Kalium auf ein Molekül Pyrrol in kleinen Stücken ein und leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen ein. Das Kalium schmilzt, löst sich rasch unter starker Gasentwickelung auf: viel Jodkalium scheidet sich ab und die Mischung erhitzt sich von selbst, so daß eine Erhitzung von außen nicht mehr nötig ist. Nachdem alles Kalium verschwunden ist, entfernt man das überschüssige Jodäthyl durch Destillation im Wasserbade

und nachher destilliert man im Ölbade. Man bekommt so eine gelblich gefärbte, terpentinartig riechende Flüssigkeit, aus der man das Äthylpyrrol durch fraktionierte Destillation erhält. Vollkommen gelingt es aber nicht bei der nicht bedeutenden Menge von Substanz, die ich hatte. Die Flüssigkeit hält viel unverändertes Pyrrol, Jodäthyl, vielleicht auch höhere Substitute von Pyrrol. Außerdem verharzt sich die Substanz sehr leicht, so daß bei jeder Destillation ein großer Teil davon als braunschwarzes Harz zurückbleibt. Das, was zwischen 155 und 175° übergeht, hat aber ziemlich nahe die Zusammensetzung von Äthylpyrrol.

	Gefunden			Berechnet für	
				$C_4H_4(C_2H_5)N$	C_4H_5N
Kohlenstoff	74,3	74,1	—	75,8	71,6
Wasserstoff	9,4	9,6	—	9,5	7,5
Stickstoff	—	—	14,09	14,7	20,9

Äthylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die aber sehr bald gelb und rot wird, hat einen besonderen, terpentinartigen Geruch, ganz verschieden von dem ätherartigen Geruche des Pyrrols. Sie löst sich nicht merklich im Wasser auf und schwimmt darauf als ein Öl. Beim Stehen an der Luft und beim Erhitzen verharzt sie sich. In Salzsäure löst sie sich auf mit dunkelroter Farbe unter starker Entwickelung von weißen Dämpfen. Beim Kochen dieser Lösung wird sie bloß dunkler, scheidet aber keine feste Substanz aus; also ein ganz anderes Verhalten wie beim Pyrrol, das beim Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von Pyrrolrot ganz fest wird. Kalilauge fällt aus der gekochten Salzsäurelösung von Äthylpyrrol einen amorphen Körper aus. Die Dämpfe des Äthylpyrrols färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan in derselben Weise rot, wie dies Pyrrol tut.

Die Frage, ob der Wasserstoff, welcher durch Kalium ersetzt wird, mit dem Stickstoff oder dem Kohlenstoff verbunden ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, da es nicht unmöglich ist, daß das Kalium ebenso in den Kohlenwasserstoff des Pyrrols eintritt, wie das Natrium in das Methyl des Essigäthers.

---

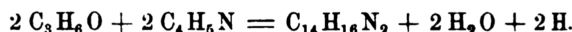
185. Über ein Kondensationsprodukt von Pyrrol mit Aceton.

(München; Ber. 19, 2184 [1886].)

Vor einiger Zeit beobachtete ich die Bildung eines schön kristallisierenden Kondensationsproduktes von Pyrrol mit Aceton, welches vielleicht für den einen oder den anderen Fachgenossen von Interesse ist. Zur Darstellung desselben löst man einen Teil Pyrrol in zehn Teilen reinem, aus der Bisulfitverbindung dargestelltem Aceton und fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich rot, erwärmt sich

und kommt nach einigen Minuten zum Sieden. In diesem Augenblicke kühlt man rasch ab und läßt unter Luftabschluß einige Zeit stehen, wobei sich eine reichliche Menge sehr gut ausgebildeter, farbloser Kristalle abscheidet. Man gießt die Flüssigkeit ab, wäscht durch Dekantation mit Alkohol und bringt die Kristalle auf ein Filter. Zur Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf eine Formel $C_{14}H_{16}N_2$, welche sich aus Pyrrol und Aceton in folgender Weise ableitet:



$$2\,C_3H_6O + 2\,C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2\,H_2O + 2\,H.$$

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$	Gefunden	
C	79,2	79,5	79,5 Proz.
H	7,5	7,6	7,8 „
N	13,2	13,5	13,3 „

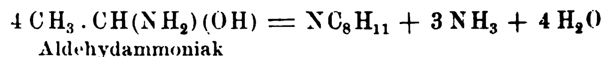
Der Schmelzpunkt liegt bei 291°. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leichter in Äther, Chloroform und Aceton löslich. Sie ist unlöslich in Kalilauge und kalter Salzsäure und färbt sich beim Kochen mit letzterer rot. In Salpetersäure löst sie sich mit blutroter Farbe auf. Bei der Destillation mit Kali entsteht eine ölige Base mit Nikotingeruch.

---

40. Mit E. Ador: Über Aldehydin.

(Berlin; Ber. 1, 189 [1868].)

Der Eine von uns hatte vor einiger Zeit eine flüchtige Base beschrieben, welche beim Erhitzen von Aldehydammoniak und Harnstoff auftritt. Wir haben diese Substanz einer genaueren Untersuchung unterworfen und gefunden, daß die Ausbeute beträchtlicher ist, wenn man das Aldehydammoniak mit Harnstoff und essigsaurem Ammoniak auf 120 bis 130° erhitzt. Es geht dabei neben einer wässerigen Flüssigkeit ein Öl über, das bei 175° siedet und die Zusammensetzung NC_8H_{11} besitzt. Das Aldehydin ist ein Öl, welches leichter wie Wasser ist, sich wenig darin löst und einen starken, betäubenden Geruch nach Coniin besitzt. In der Zusammensetzung unterscheidet es sich von diesem letzteren nur durch einen Mindergehalt von 4 At. Wasserstoff. Wir versuchten deshalb das Aldehydin mit Natriumamalgam in Coniin zu verwandeln, aber ohne Erfolg. Das Aldehydin gibt mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches, in Nadeln kristallisierendes Salz, mit Platinchlorid verharzt es sich. Ferricyankalium und salpetersaures Quecksilber geben einen kristallinischen Niederschlag. Das Aldehydin entsteht aus dem Aldehydammoniak nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{4\,CH_3.CH(NH_2)(OH)} = NC_8H_{11} + 3\,NH_3 + 4\,H_2O$$

und enthält ein Wasser weniger als das von Schiff vor kurzem beschriebene Tetraldin.

Herr Dr. Ludimar Hermann hat die Güte gehabt, das Aldehydin in toxikologischer Beziehung zu prüfen und hat gefunden, daß es nur ein schwaches Gift ist und narkotisch auf das Zentralsystem einwirkt. Die Ähnlichkeit mit dem Coniin in der Zusammensetzung und im Geruche scheint sich also nicht bis auf die physiologische Wirkung zu erstrecken.

47. Synthese des Picolins.

(Berlin; Ber. 2, 355 [1869].)

Das Picolin ist bisher unter den Produkten der trockenen Destillation tierischer Materien, der Steinkohlen, des Torfes und ähnlicher Substanzen und endlich auch einiger Alkaloide gefunden worden. Man wußte aber nichts von der Abstammung und der Konstitution dieser Base.

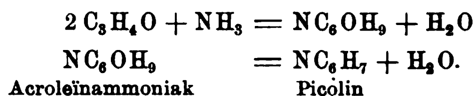
Destilliert man Acroleïnammoniak, so erhält man ein wässeriges, ammoniakalisches Destillat und ein basisches Öl. Claus, der sich vor einiger Zeit mit den Produkten der trockenen Destillation des Acroleïnammoniaks beschäftigt hat, fand, daß das Platindoppelsalz dieser Basis die Zusammensetzung des entsprechenden Picolinsalzes $NC_6H_8Cl.PtCl_2$ besitzt, aber Eigenschaften zeigt, welche nicht im geringsten an das Picolin erinnern. In dem wässerigen Teil des Destillates, welchen Claus nicht untersucht hat, ist dagegen eine beträchtliche Menge Picolin enthalten. Man braucht denselben nur mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu behandeln und dann mit Kalilauge zu versetzen, um eine ölige Schicht von Picolin sich auf die Oberfläche erheben zu sehen. Dies Picolin hat ganz dieselben Eigenschaften wie das aus Tieröl und Steinkohlenteeröl gewonnene, es wird nicht von Chromsäure oder rauchender Salpetersäure angegriffen, löst sich in Wasser und besitzt denselben eigentümlichen Geruch. Das Platindoppelsalz zeigte die Zusammensetzung $NC_6H_7.HCl.PtCl_2$ und verwandelte sich beim Kochen mit Wasser in die von Anderson beschriebenen Salze von Platinbasen. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, daß das von Claus untersuchte gleich zusammengesetzte Öl ein isomeres Kondensationsprodukt des Picolins ähnlich wie das Parapicolin ist. Die Entstehung des Picolins bei der Destillation tierischer Materien ist nun leicht verständlich. Die Fette liefern Acroleïn und daraus bildet sich unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und hoher Temperatur das Picolin. Wahrscheinlich sind Überreste von pflanzlichen oder tierischen Materien in den Steinkohlen und ähnlichen Fossilien in derselben Weise Veranlassung zur Bildung dieser Base. Die Entstehung des Picolins

aus Acroleïn und Ammoniak läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



$$2\,C_3H_4O + NH_3 = NC_6H_7 + 2\,H_2O.$$

Das Acroleïnammoniak ist ein intermediäres Produkt, da dasselbe nach den Analysen von Hübner und Geuther und von Claus durch Austritt von einem Wasser aus 2 Acroleïn und 1 Ammoniak entsteht. Danach sind die beiden aufeinander folgenden Reaktionen:



$$2\,C_3H_4O + NH_3 = NC_6OH_9 + H_2O$$

$$\underset{\text{Acroleïnammoniak}}{NC_6OH_9} = \underset{\text{Picolin}}{NC_6H_7} + H_2O.$$

Da die ölige Base von Claus ein Isomeres des Picolins ist, drückt die letzte Gleichung zu gleicher Zeit auch die Bildung dieses Körpers aus.

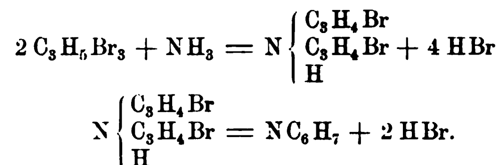
Ich bin mit der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes beschäftigt.

---

48. Über die Basen der Picolinreihe.

(Berlin; Ber. 2, 398 [1869].)

In der ersten Notiz über die Synthese des Picolins habe ich mitgeteilt, daß sich diese Base aus dem Acroleïnammoniak bildet. Man erhält sie ebenfalls, wenn man Tribromallyl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit stark erhitzt. Die Reaktion erfolgt in zwei Absätzen. Zuerst bildet sich das von Simpson entdeckte Dibromallylamin und dann Picolin:

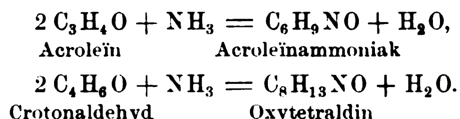


$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = N\left\{\begin{matrix}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{matrix}\right. + 4\,HBr$$

$$N\left\{\begin{matrix}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{matrix}\right. = NC_6H_7 + 2\,HBr.$$

Die Entstehung des Picolins auf diesem Wege ist leichter zu verfolgen als die Bildung aus Acroleïnammoniak. Da nämlich das Picolin eine tertiäre Base ist, so muß das eine Bromatom den noch am Stickstoff befindlichen Wasserstoff fortnehmen und eine doppelte Bindung des Stickstoffs mit der einen Kohlenwasserstoffgruppe veranlassen, während zu gleicher Zeit das zweite Bromatom die beiden Kohlenwasserstoffe untereinander vereinigt, was durch folgende Formel ausgedrückt wird: $N{-C_3H_4 \atop =C_3H_3}>$. Dieser Vorgang findet gewiß auch bei anderen, dem Tribromallyl entsprechenden Bromiden statt, und ich werde versuchen, auf diesem Wege auch andere Alkaloide darzustellen.

Die vor einiger Zeit von Ador und mir aus dem Aldehydammoniak erhaltene Basis, die ich Aldehydin genannt habe, ist ohne Zweifel ein Homologes des Picolins. Alle Chemiker, welche diesen Körper früher allerdings nur in geringer Menge beobachtet haben, bemerkten die Ähnlichkeit im Geruche mit den Basen des Dippelschen Öles. Das Auffallendste bei der Bildung des Aldehydins war bisher, daß die einfachste, aus dem Aldehyd entstehende sauerstoffreie Base 8 At. Kohlenstoff enthält; dieser Umstand wird aber durch Kekulés schöne Entdeckung, daß der Acraldehyd mit dem Crotonaldehyd identisch ist, nicht nur aufgeklärt, sondern er wirft auch auf die Natur des Aldehydins ein helles Licht. Bei der Bildung des Aldehydins treten offenbar zuerst zwei Aldehyde zusammen und geben Crotonaldehyd und dieses gibt mit Ammoniak eine basische Verbindung, die schon von mehreren Chemikern, zuletzt von Schiff, untersucht und Oxytetraldin genannt worden ist. Der Crotonaldehyd verhält sich danach gerade wie sein Homologes, das Acroleïn:



$$2\,C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O,$$

Acroleïn — Acroleïnammoniak

$$2\,C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O.$$

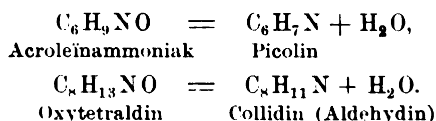
Crotonaldehyd — Oxytetraldin

Es sind diese sauerstoffhaltigen Basen, wie schon von anderen Beobachtern bemerkt worden ist, ganz verschieden von dem Aldehydammoniak und bilden eine besondere Klasse, die man nach Schiff Oxaldine nennen kann. Die höheren Glieder der Oxaldine entstehen gewiß durch eine weitere Kondensation, so daß wahrscheinlich das Oxypentaldin von Schiff auf folgende Weise entsteht:



$$C_6H_8O + C_4H_6O + NH_3 = NC_{10}H_{15}O + H_2O.$$

Erhitzt man nun diese Oxaldine, so verlieren sie Wasser und geben eine Base der Picolinreihe:



$$C_6H_9NO = C_6H_7N + H_2O,$$

Acroleïnammoniak — Picolin

$$C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O.$$

Oxytetraldin — Collidin (Aldehydin)

Das Aldehydin ist nach dieser Entstehung als ein Homologes des Picolins zu betrachten, und seine Eigenschaften machen dies auch im höchsten Grade wahrscheinlich. Es riecht ähnlich, aber angenehmer wie das Picolin, ist ein Öl, das sich in Wasser nicht löst und mit Säuren schwierig kristallisierende Salze bildet. Es siedet bei 178 bis 180°, wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert, bräunt sich beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure nur langsam, fällt salpetersaures Blei, aber nicht essigsaures. Das salzsaure Salz kristallisiert in zerfließlichen Nadeln, das Platindoppelsalz in großen Kristallen. Diese Eigenschaften stimmen genau mit denen des Collidins überein, das bei

179° siedet, nur im Verhalten gegen Quecksilberchlorid habe ich eine Verschiedenheit bemerkt. Salzsaures Collidin soll mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag geben, salzsaures Aldehydin gibt aber damit nur eine wieder verschwindende Trübung. Da mir kein Collidin zum Vergleich zu Gebote steht, so lasse ich es dahingestellt, ob beide Basen identisch sind, jedenfalls ist das Aldehydin aber ein Homologes des Picolins und vom Collidin vielleicht in ähnlicher Weise unterschieden, wie das Äthyl- von dem Dimethylbenzol. Ich will es daher Aldehyd-Collidin nennen und mache darauf aufmerksam, daß die Chinoline aus Steinkohlenteer und aus Cinchonin auch nicht identisch sind. In bezug auf die chemische Konstitution zeigt das Picolin große Ähnlichkeit mit dem Chinolin. Nach Versuchen, die ich mit Picolin angestellt habe, das ich der Güte des Herrn Prof. Hofmann und des Herrn Dr. Caro verdanke, gibt Picolin unter ähnlichen Umständen einen fuchsinähnlichen Farbstoff wie das Chinolin, leider ist aber das Picolinrot im Lichte unbeständig wie das Chinolinblau. Die folgende Untersuchung von Herrn Lubavin [1]) stellt diese Ähnlichkeit noch mehr ins Licht.

---

49. N. Lubavin: Über das Cinchonin-Chinolin.

(Berlin; Ber. 2, 400 [1869].)

Chinolinsulfosäure bildet sich, wenn man Chinolin mit einem Überschuß von rauchender Schwefelsäure mehrere Tage im Wasserbade erhitzt. Die aus dem in Warzen sich abscheidenden Barytsalz erhaltene Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich und kristallisiert aus heißem in schönen, großen Kristallen, die kein Kristallwasser enthalten. Die Säure hat die Zusammensetzung $NC_9H_6 . SO_2OH$ und ist in Alkohol leicht, in Äther unlöslich. Das in Wasser schwer lösliche Barytsalz scheidet sich beim Eindampfen in warzigen Krusten aus und zeigt die Zusammensetzung $(NC_9H_6SO_2 . O)_2Ba$. Das Silbersalz kristallisiert in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Die Sulfochinolinsäure ist eine sehr beständige Substanz. Beim Schmelzen mit Kali bilden sich Chinolindämpfe und eine schwarze, amorphe Substanz [2]).

Tribromchinolin entsteht, wenn man Chinolin Bromdämpfen aussetzt. Das Brom scheint sich zuerst hinzuzuaddieren und dann erst zu substituieren. Behandelt man die Masse nach einiger Zeit mit Alkohol, so erhält man das Tribromchinolin in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei 173 bis 175° schmelzen und sich, auf dem Platinblech erhitzt, ohne Rückstand verflüchtigen. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem aber leicht löslich. In konzentrierter

---

[1]) N. Lubavin: Über das Cinchonin-Chinolin, Ber. 2, 400. — [2]) Picolin gibt auch eine Sulfosäure, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure auf 250° erhitzt. Baeyer.

Salzsäure und Schwefelsäure ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser als voluminöser, weißer Niederschlag gefällt. Silberoxyd wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein, mit Kali geschmolzen, gibt es dieselben Färbungen wie Chinolin.

Erhitzt man Sulfochinolinsäure mit Wasser und Brom im Wasserbade, so spaltet sich Schwefelsäure ab und es entsteht ein gebromtes Chinolin, dessen Bromgehalt zwischen dem Tri- und Tetrabromchinolin liegt. Eine gebromte Sulfosäure bildet sich dabei gar nicht und es scheint. als ob das erste Produkt der Einwirkung des Broms gleich Tribromchinolin ist. Diese leichte Abspaltung der Schwefelsäure durch Brom findet sich auch bei den Sulfosäuren der Benzolgruppe.

Kalium und Natrium wirken in der Kälte nicht auf Chinolin, beim Erhitzen bildet sich ein leicht veränderlicher, roter Körper, es tritt dabei aber keine Wasserstoffentwickelung auf. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht, beim Erhitzen entwickeln sich rote Dämpfe und es bildet sich ein gelber, amorpher Körper. Chromsaures Kali und Schwefelsäure scheinen bei mehrstündigem Erhitzen Chinolin nicht anzugreifen, nach dem Erkalten scheiden sich charakteristische, goldgelbe Nadeln von chromsaurem Chinolin aus. Konzentrierte Kalilauge zersetzt Chinolin nicht beim Erhitzen, schmelzendes Kali gibt damit eine grünblaue Färbung, welche beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung eines amorphen, braunen Körpers verschwindet.

Diese Färbung erhält man immer, wenn man ein Derivat des Chinolins, wie das Tribromchinolin oder die Chinolinsulfosäure, mit Kali schmilzt, auch beim Schmelzen des Cinchonins mit Kali habe ich sie beobachtet.

60. Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe.

(Berlin; Lieb. Ann. 155, 281 [1870].)

I. Über die Synthese des Picolins.

Die Natur der Reihe von Basen, deren Anfangsglied das Pyridin ist, ist noch in Dunkel gehüllt, weil alle Versuche, auf analytischem Wege durch Abspaltung einfachere Abkömmlinge darzustellen, gescheitert sind, und es ebensowenig möglich gewesen ist, diese Körper durch Synthese aus einfacheren Elementen aufzubauen. Es sind zwar von Perkin und Chapman zwei Reaktionen aufgefunden, bei denen Pyridin entsteht: aber die Menge der dabei gebildeten Base ist so gering, daß es gewagt erscheinen muß, daraus Schlüsse auf die Konstitution derselben zu ziehen. Dies gilt besonders von der Beobachtung, welche Chapman[1]) gemacht hat, daß salpetersaures Amyl bei der Behandlung mit

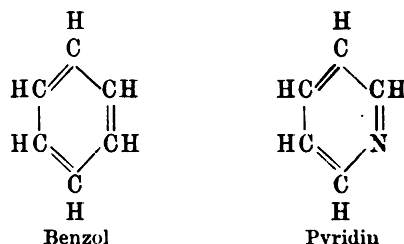
[1]) Lieb. Ann. Suppl. 6, 329.

wasserfreier Phosphorsäure Spuren von Pyridin gibt. Auf dem Papiere erscheint die Gleichung:



$$C_5H_{11}NO_3 = C_5H_5N + 3\,H_2O$$

zwar glatt; bedenkt man aber, wie viel Möglichkeiten es für den Austritt des Wasserstoffs und den Eintritt des Stickstoffs in die Kohlenstoffkette gibt und wie wenig der wirkliche Verlauf der Reaktion dieser Gleichung entspricht, so muß man von vornherein darauf verzichten, irgend welche Folgerungen daraus zu ziehen. Etwas mehr Licht wirft die Perkinsche Reaktion auf das Pyridin, obgleich sich auch hierbei die Base nur in ganz geringen Quantitäten bildet. Perkin[1]) fand, daß Azodinaphtyldiamin, in alkoholischer Lösung mit Zinn und konzentrierter Salzsäure behandelt, außer Ammoniak, Naphtylamin und Naphtyldiamin regelmäßig eine kleine Menge von Pyridin bildet. Hiernach wird es sehr wahrscheinlich, daß das Pyridin ein Stück der Benzolkette enthält, eine Annahme, die in einer von Körner mitgeteilten Formel ihren einfachsten Ausdruck erhält:



Benzol Pyridin

Wenn diese Formel wirklich die Konstitution des Pyridins ausdrückt, kann man sich vorstellen, daß dasselbe bei der trockenen Destillation auf ähnliche Weise gebildet werden kann wie das Benzol selbst und daß es vielleicht gelingen wird, in derselben Weise, wie Berthelot durch Glühen von Acetylen Benzol dargestellt hat, so auch durch Erhitzen von Acetylen oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoff oder Oxyden des Stickstoffs die Basen der Pyridinreihe zusammenzusetzen. Andererseits weist aber das reichliche Vorkommen der Picolinbasen im Dippelschen Öl und in den Destillationsprodukten des Cinchonins darauf hin, daß in den tierischen Substanzen und in den Alkaloiden Gruppen enthalten sind, die in einer einfacheren und näheren Beziehung zu ihnen stehen. Dieser Gedanke hat die nachstehende Untersuchung veranlaßt, die in der Tat den Beweis liefert, daß eine im tierischen Körper in mannigfachen Formen vorhandene Substanz, das Glycerin, als Muttersubstanz des Picolins betrachtet werden kann. Der Weg, der vom Glycerin zu dem Picolin führt, geht durch einen wasserstoffärmeren Aldehyd, das Acroleïn, hindurch, und die folgende Untersuchung über das Collidin wird zeigen, daß auch diese dem Picolin

---

[1]) Lieb. Ann. 137, 359.

homologe Substanz einem homologen Aldehyde ihre Entstehung verdankt. Man kann daher die Basen der Picolinreihe als Ammoniakderivate wasserstoffärmerer Aldehyde ansehen und vielleicht auch so die Entstehung der nahe verwandten Alkaloide der Chinarinden erklären.

Darstellung des Picolins aus Acroleïnammoniak.

Hübner und Geuther[1]) beobachteten 1859, daß das Acroleïnammoniak in höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle flüchtige, ölförmige, basische Produkte liefert. Claus[2]) fand ferner 1862, daß dieses basische Produkt aus einem in Wasser löslichen bei 140 bis 150° siedenden Teil und aus einem anderen unlöslichen, über 200° siedenden besteht. In einer 1864 publizierten Untersuchung „über eine neue durch Destillation des Acroleïnammoniaks gewonnene Base" ist Claus[3]) von seiner ersten Ansicht wieder abgegangen und hat das ganze, von 100 bis 200° übergehende ölige Destillat als aus einer einzigen Base bestehend betrachtet, der er die Formel C_6H_9NO zuschreibt.

Aus dem folgenden wird sich ergeben, daß die erste Beobachtung von Claus vollständig richtig ist. Es bildet sich in der Tat bei der Destillation des Acroleïnammoniaks eine in Wasser lösliche, im unreinen Zustande bis 150° übergehende Base, die nichts anderes als Picolin ist, und daneben ein hoch siedendes, in Wasser unlösliches basisches Produkt, über dessen Natur man noch im Unklaren ist.

Das Acroleïn wurde nach der von Hübner und Geuther, a. a. O., S. 35 angegebenen Methode dargestellt, die auch bei größeren Mengen, als die Verfasser vorschreiben, gute Resultate gibt. Die sich entwickelnden Acroleïndämpfe wurden nach Claus' Vorgang direkt in wässeriges Ammoniak eingeleitet und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Die harte, braune Masse wurde dann in Mengen von 2 bis 300 g in einer kupfernen Retorte erhitzt, bis bei einer dem Glühen nahen Temperatur nichts mehr überging. In der Retorte bleibt dabei eine voluminöse Kohle zurück, während eine wässerige Flüssigkeit und ein sehr unangenehm riechendes Öl überdestilliert. Das ganze Destillat wird nun mit überhitztem Dampf noch einmal übergetrieben, bis das von Öltropfen begleitete wässerige Produkt nicht mehr durch einen Zusatz von konzentrierter Natronlauge getrübt wird. Das Öl wird darauf abgehoben, die wässerige Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert und mit einem Überschuß von chromsaurem Kali und konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis von 1 : 2 längere Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wird ein Überschuß von konzentrierter Natronlauge hinzugefügt, wobei sich eine beträchtliche Schicht von Öl auf die Oberfläche erhebt, und dann die ganze Flüssigkeit mit überhitztem Wasserdampf destilliert, bis das jetzt von Öltropfen freie wässerige Destillat

[1]) Lieb. Ann. **114**, 45. — [2]) Lieb. Ann. Suppl. **2**, 134. — [3]) Lieb. Ann. **130**, 185.

nicht mehr von Natronlauge getrübt wird. Bei dieser Operation werden alle Substanzen, mit Ausnahme von Picolin und Ammoniak, zerstört, und man erhält daher, wenn man der Vorsicht halber noch einmal mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydiert, mit Natronlauge versetzt und überdestilliert, eine wässerige Flüssigkeit, die neben Picolin nur noch Ammoniak enthält. Ätzkali scheidet hieraus ein Öl ab, das, durch längeres Stehen über mehrfach erneuertem trockenem Kali getrocknet, aus beinahe reinem Picolin besteht.

Das bei der ersten Rektifikation des durch trockene Destillation von Acroleïnammoniak gewonnenen Produktes erhaltene Öl ist die Substanz, welche Claus untersucht hat. Es besteht aus einer in Wasser unlöslichen Base, aus einer basischen Schwefelverbindung, welche von der schwefligen Säure herrührt, die nach der Clausschen Methode immer mit dem Acroleïn zugleich in das Ammoniak übergeht und aus einer beträchtlichen Menge von Picolin. Man kann dieses letztere leicht gewinnen, wenn man das Öl mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, wodurch die anderen Substanzen zerstört werden.

Das so gewonnene Picolin fängt bei 132° zu sieden an, bei 150° ist der größte Teil überdestilliert, der letzte Rest geht bis 165° über. Da Picolin bei 135° siedet, lag die Vermutung nahe, daß diese letzte Portion aus der homologen Base, dem Lutidin, bestehen könnte. Eine Analyse derselben zeigte aber, daß dies nicht der Fall ist.

0,2036 g Substanz gaben 0,5800 CO_2 und 0,1587 H_2O.

	C_6H_7N	C_7H_9N	Gefunden
C	77,4	78,5	77,7
H	7,5	8,4	8,6

Nach diesen Zahlen zu urteilen enthält die zwischen 150 und 165° übergehende Flüssigkeit eine wasserstoffreichere Base neben Picolin: die Natur derselben konnte aber nicht festgestellt werden, weil die Menge zu gering war.

Die Reinigung der Basen aus der Picolinreihe gelingt bekanntlich viel besser durch Umkristallisieren der Platinsalze als durch fraktionierte Destillation. Es wurde daher die zwischen 132 und 150° übergehende Flüssigkeit in das Platinsalz verwandelt und dies aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkristallisiert. Das Salz, welches in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich ist, schied sich in kurzen, dicken Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kalis ab und verlor nach zweistündigem Trocknen bei 120° 2,48 Proz. Kristallwasser. Das getrocknete Salz enthielt 24,7 Proz. C, 2,79 Proz. H und 32,8 Proz. Pt, während das Platinsalz des Picolins 33 Proz. Pt, 24 Proz. C und 2,67 Proz. H erfordert. Beim zweiten Umkristallisieren schieden sich ähnliche, aber länger gestreckte Kristalle aus, die folgende Zahlen gaben:

Die Kristalle wurden 24 Stunden im Exsiccator getrocknet, dann zerrieben und drei Stunden auf 120° erhitzt. 0,3114 g verloren hierbei

0,0091 H_2O, entsprechend 2,9 Proz. Kristallwasser. Die Formel $(C_6H_8NCl_3)_2Pt + H_2O$ verlangt 2,9 Proz.

0,3152 g der getrockneten Substanz gaben 0,2791 CO_2 und 0,0828 H_2O.
0,3053 g derselben Substanz gaben 0,1000 Pt.

Die Formel $(C_6H_8NCl_3)_2Pt$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	24,06	24,15
H	2,67	2,9
Pt	33,0	32,8

Herr Dr. Groth, welcher die Güte gehabt hat, die Form dieser Kristalle zu bestimmen, beschreibt sie folgendermaßen:

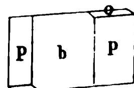
„Kristallsystem monoklinisch.

Achsenverhältnis (Klinodiag.: Makrodiag.: Vertikale):

$$a : b : c = 0,9089 : 1 : 0,6641$$
$$\gamma = 81^\circ 7'.$$

Kurze, schiefe Prismen $p = \infty P$, deren scharfe Kante durch die Symmetrieebene $b = \infty P \infty$ abgestumpft ist; am Ende die Basis $c = 0P$ und als schmale Abstumpfung der hinteren scharfen Kombinationskanten $0P : \infty P$, das Oktaeder $o = P$. Gemessen wurden:

Fig. 9.



$p : p =$ *96° 10′
$p : c =$ *96° 96′
$c : o =$ *132° 17′
$p : o =$ 131° 7′.

Zuweilen Zwillingsverwachsungen nach ∞P mit unregelmäßiger Zwillingsgrenze."

Beim dritten Umkristallisieren wurden Kristalle erhalten, die einen anderen Habitus hatten und mehr in die Länge gezogenen rhombischen Tafeln glichen. Bei der Analyse zeigte sich auch, daß sie kein Kristallwasser enthielten. Leider wurde versäumt, ihre Form zu bestimmen und später gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, sie wieder zu erhalten.

Diese Kristalle verloren beim Erhitzen auf 120° kein Wasser.

0,2011 g Substanz gaben 0,0658 Pt.

Die Formel $(C_6H_8NCl_3)_2Pt$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	33,0	32,7

Zur Darstellung des Goldsalzes wurde die durch Schwefelwasserstoff von Platin befreite Lösung des reinen Platinsalzes mit Goldchlorid versetzt. Ist die Lösung konzentriert, so scheidet sich das Goldsalz in feinen, gelben Nadeln ab, die beim Umkristallisieren sehr lange, dünne, schön gelb gefärbte Nadeln geben. Das Goldsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und enthält kein Kristallwasser.

0,2011 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,0920 Au.

Die Formel $C_6H_8NCl_4Au$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Au	45,5	45,5

Besonders charakteristisch für das Picolin ist die Bildung des von Anderson beschriebenen Platinopicolins, und hierin stimmt das Picolin aus Acroleïnammoniak vollständig mit dem aus den Produkten der trockenen Destillation anderer Materien gewonnenen überein. Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Platinsalzes scheidet sich ein schwerer, körniger, hellgelber Niederschlag ab, dessen Menge sich bei längerem Sieden der Flüssigkeit vermehrt. Wie aus folgender Analyse hervorgeht, ist dies salzsaures Platinopicolin.

Das von der heißen Flüssigkeit abfiltrierte und mit heißem Wasser ausgewaschene Salz verlor nach zweistündigem Trocknen bei 120° nichts an Gewicht.

0,2255 g Substanz gaben 0,0837 Pt.

Die Formel $(C_6H_7N)_2Cl_4Pt$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	37,6	37,1

Aus der von diesem Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten schöne, gelbe Nadeln ab, die das Doppelsalz der beiden Platinsalze sind. Sie enthalten kein Kristallwasser und gaben nach dem Trocknen bei 120°:

0,1031 g Substanz 0,0368 Pt.

Die Formel $(C_6H_8NCl. C_6H_7N)Cl_4Pt$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	35,1	35,6

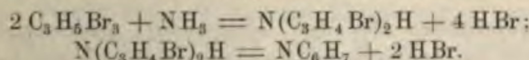
Das aus Acroleïnammoniak gewonnene Picolin stimmt also in allen Eigenschaften mit der Base aus dem Knochenöl überein und scheint damit identisch zu sein. Um die letzten Zweifel hierüber zu heben, wäre es nur noch nötig, die Kristallform des Platinsalzes der Knochenölbase zu bestimmen.

Das in Wasser unlösliche Öl, welches bei der Destillation des Acroleïnammoniaks entsteht, ist nicht weiter untersucht worden, da es durch einen Zufall zum größten Teil verloren ging. Nach Claus' Beschreibung ist es ein bei ziemlich hoher Temperatur unter teilweiser Zersetzung siedendes basisches Öl, das sich an der Luft bräunt. Dies stimmt mit den Eigenschaften überein, welche Anderson von dem durch Einwirkung von Natrium auf Picolin erhaltenen isomeren Parapicolin angibt, und Claus' Analysen des Platinsalzes scheinen eine weitere Bestätigung dafür zu geben, da er gefunden hat, daß die Salze der bei 150 bis 200° und bei 100 bis 150° übergehenden Portionen dieselbe Zusammensetzung zeigen wie das Picolinplatinchlorid. Bei näherer Betrachtung sieht man aber, daß, wenn das Öl auch Parapicolin gewesen ist, Claus doch nicht das Platinsalz desselben untersucht

haben kann. Das Parapicolinsalz ist nämlich nach Anderson in Wasser unlöslich, und Claus hat nicht die Base direkt mit Platinchlorid vereinigt, sondern erst das salzsaure Salz aus Ätheralkohol umkristallisiert, dann mit Platinchlorid gefällt, das Platinsalz mit heißem Wasser behandelt, vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung zum Kristallisieren gebracht. Alles Parapicolin mußte hiernach in dem ungelösten Rückstand bleiben, und die Kristalle, welche Claus als unregelmäßige Oktaeder beschreibt, sind wahrscheinlich nur Picolinplatinsalz gewesen. Das Öl, welches auf dem Destillat des Acroleïnammoniaks schwimmt, enthält nämlich, wie schon oben angegeben, beträchtliche Mengen von Picolin. Destilliert man dieses, wie Claus es getan, so geht bis 150° ziemlich reines Picolin über, ein Teil der Base folgt aber erst bei einer noch höheren Temperatur, da sie von höher siedenden Substanzen hartnäckig zurückgehalten wird. Möglich ist es übrigens auch, daß die Base, welche sich beim Destillieren zersetzt, dabei Picolin liefert, so daß auch die bei sehr hoher Temperatur übergehenden Produkte diesen Körper enthalten können. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß die beiden Platinsalze, welche Claus aus der von 100 bis 150° und aus der von 150 bis 200° siedenden Fraktion dargestellt hat, nichts anderes als Picolinplatinsalz gewesen sind, welches er aus den anderen Verunreinigungen herauskristallisiert hat, und damit verschwindet jeder Anhaltspunkt für die Beurteilung der Natur des höher siedenden Öles.

Picolin aus Tribromallyl.

Erwärmt man Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak gelinde, so bekommt man nach Simpson eine Base, welche er Dibromallylamin genannt hat. Treibt man die Erhitzung jedoch weiter, so wird der ganze Bromgehalt als Bromwasserstoff abgeschieden und man bekommt Picolin:



$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = N(C_3H_4Br)_2H + 4\,HBr;$$
$$N(C_3H_4Br)_2H = NC_6H_7 + 2\,HBr.$$

Tribromallyl wurde mit dem sechsfachen Volumen alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach achtstündigem Erwärmen auf 120° war die Flüssigkeit braun geworden und es hatte sich eine beträchtliche Menge von Bromammonium abgeschieden. Dieselben Röhren wurden nun noch drei Tage lang auf 250° erhitzt, wodurch die Menge des Bromammoniums noch etwas vermehrt und die Farbe der Flüssigkeit in Dunkelbraun verwandelt wurde. Die letztere wurde darauf vom Bromammonium abgegossen, mit Salzsäure versetzt und zur Trockne abgedampft. Die erhaltene Salzmasse wurde ferner mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der in Wasser gelöste Rückstand mit Natronlauge versetzt, wodurch ein braunes Öl abgeschieden wurde. Bei der Destillation der ganzen Flüssigkeit mit überhitztem Wasserdampf ging eine wässerige Lösung von Basen und einige Öltropfen über, während in der Retorte ein braunes

Harz zurückblieb. Um das Öl zu zerstören, wurde das ganze Destillat mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure längere Zeit gekocht, dann Natronlauge zugesetzt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Aus der so erhaltenen klaren, wässerigen Flüssigkeit scheidet Kali ein Öl ab, das, mit festem Kalihydrat getrocknet, schon sehr niedrig zu sieden beginnt und aus einem Gemische von Äthylamin und Picolin besteht. Das Äthylamin, welches durch die Einwirkung von Bromammonium auf Alkohol gebildet wird, führt trotz seines niedrigen Siedepunktes einen ziemlich großen Verlust an Picolin herbei, da es bei der Destillation einen Teil desselben mit hinübernimmt; man muß deshalb beim Erhitzen des Tribromallyls mit Ammoniak die Temperatur nicht zu hoch steigen lassen.

Die zwischen 132 und 150° übergehende Portion gab beim Versetzen mit Salzsäure und Platinchlorid ein Salz, das beim ersten Umkristallisieren Kristallkörner lieferte. Diese Körner enthielten 1,86 Proz. Kristallwasser und im getrockneten Zustande 32,4 Proz. Pt.

Beim zweiten Umkristallisieren bildeten sich lange, feine Nadeln, die kein Kristallwasser enthielten und dieselbe Zusammensetzung zeigten wie das noch nicht ganz reine Picolinplatinsalz aus Acroleïnammoniak.

0,2683 g Substanz gaben 0,0878 Pt.
0,2861 g gaben 0,2600 CO_2 und 0,0778 H_2O.

	Berechnet	Gefunden: aus Acroleïnammoniak, einmal umkristallisiert	Gefunden: aus Tribromallyl
C	24,1	24,7	24,8
H	2,7	2,8	3,0
Pt	33,0	32,8	32,7

Leider war die Menge des Salzes zu gering, um es weiter zu reinigen.

Die Eigenschaften des aus Tribromallyl gewonnenen Picolins stimmen, soweit bei der geringen Menge des Materials eine Vergleichung möglich war, mit dem aus Acroleïnammoniak dargestellten überein. Nur ist das äußere Ansehen der Platinsalze ein verschiedenes: das aus Tribromallyl kristallisiert in Nadeln, während das aus Acroleïnammoniak gedrungenere Formen zeigt. Dies beruht wahrscheinlich aber nur auf einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Mutterlaugen, die einen großen Einfluß auf die Formen des Picolinplatinchlorids ausübt.

Nach den angeführten Tatsachen erscheint es in hohem Grade wahrscheinlich, daß das synthetisch dargestellte Picolin mit dem aus dem Dippelschen Öle, dem Steinkohlenteer und den Destillationsprodukten bituminöser Schiefer gewonnenen identisch ist. Um die letzten Zweifel hierüber zu heben, wäre es nur noch nötig, die Kristallformen der aus verschiedenen Quellen herstammenden Platinsalze miteinander zu vergleichen.

Zur Erklärung der Konstitution des Picolins liefert die synthetische

Darstellung desselben noch keine genügenden Anhaltspunkte, da die Natur der intermediären Produkte, des Acroleïnammoniaks und des Dibromallylamins, noch nicht hinreichend festgestellt ist und man nicht einmal daraus ersehen kann, in welcher Weise die Homologie des Picolins mit dem Pyridin aufzufassen ist. Da ferner die analytischen Versuche, welche man mit diesen Basen angestellt hat, bisher keine Resultate gegeben haben, so wird man weiteres experimentelles Material herbeischaffen müssen, um sich ein bestimmtes Urteil über ihre Konstitution bilden zu können.

Die Darstellung des Picolins geschieht besser durch Destillation des Acroleïnammoniaks als durch Behandeln des Tribromallyls mit alkoholischem Ammoniak, weil das Material billiger und die Ausbeute größer ist.

Vielleicht ist diese Methode sogar der Gewinnung aus dem Dippelschen Öle vorzuziehen, weil man durch sie gleich beinahe reines Picolin erhält, während man bei der Verarbeitung des basischen Tieröls die mühsame Trennung der Base von ihren Homologen vorzunehmen hat.

Da das Acroleïnammoniak beim Erhitzen Picolin gibt, so ist auch anzunehmen, daß Acroleïndämpfe und Ammoniak beim Zusammentreffen in hoher Temperatur diese Base erzeugen. Diese Bedingung ist nun erfüllt, wenn fetthaltige tierische Materien trocken destilliert werden, und es kann daher ein Teil des Picolins im Dippelschen Öle einen solchen Ursprung haben. Der größte Teil der Knochenölbasen stammt aber jedenfalls von der leimgebenden Substanz selbst her, die, für sich destilliert, beträchtliche Mengen derselben liefert. Es ergibt sich daraus daß die leimgebende Substanz sich beim Erhitzen ähnlich verhält wie das Acroleïnammoniak, und es wird der Gedanke nahegelegt, daß beide Körper auch in ihrer Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit besitzen könnten. Eine Vergleichung der äußeren Eigenschaften bestätigt diese Vermutung: das Acroleïnammoniak sieht im getrockneten Zustande wirklich dem Leim ähnlich und verhält sich auch gegen Wasser beinahe ebenso. Es zeigt ferner die Eigenschaft zu gelatinieren, und ich wüßte keine künstlich dargestellte Substanz zu nennen, welche so große Ähnlichkeit mit den eiweiß- und leimartigen Materien zeigte, wie dieser Korper. Diese Beziehungen gewinnen noch an Interesse, wenn man sich daran erinnert, daß nach Hunts[1]) Bemerkung der Leim die Zusammensetzung einer Amidoverbindung des Zuckers besitzt, wie folgende Gleichung zeigt:

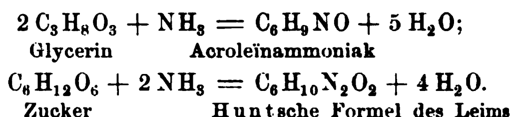


$$C_6H_{12}O_6 + 2\,NH_3 = C_6H_{10}N_2O_2 + 4\,H_2O.$$

Wenn nun die Zusammensetzung dieses Körpers auch nicht so einfach sein dürfte und wegen des Auftretens von aromatischen Substanzen unter seinen Zersetzungsprodukten gewisse Beziehungen zwischen ihm und dem Benzol angenommen werden müssen, so ist das Zusammen-

[1]) Gerhardts Traité 4, 508.

treffen dieser Umstände doch zu auffallend, um nicht bemerkt zu werden. Dies wird noch deutlicher, wenn man die Bildung des Acroleïnammoniaks bis auf das Glycerin zurückführt,



$$2\,C_3H_8O_3 + NH_3 = C_6H_9NO + 5\,H_2O;$$
Glycerin — Acroleïnammoniak

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,NH_3 = C_6H_{10}N_2O_2 + 4\,H_2O.$$
Zucker — Huntsche Formel des Leims

Der Geruch nach verbranntem Horn, der beim Erhitzen der leimgebenden Substanzen und des Acroleïnammoniaks auftritt, ist wahrscheinlich immer mit der Bildung von Basen aus der Picolinreihe verbunden. Untersucht man die Natur der übrigen Verbindungen, welche in höherer Temperatur diesen Geruch verbreiten, so findet sich meist der Stickstoff mit einer Kohlenwasserstoffgruppe verbunden, während außerdem noch Sauerstoff im Molekül vorhanden ist. Dies scheint also die allgemeinste Bedingung für die Bildung dieser Basen beim Erhitzen organischer Substanzen zu sein.

Schließlich sage ich Herrn Dr. Ulrich meinen Dank für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei diesen Arbeiten gewährt hat.

II. Mit E. Ador: Über das Aldehyd-Collidin.

Liebig und Wöhler beobachteten zuerst das Auftreten einer flüchtigen Base beim Erhitzen von stickstoffhaltigen Aldehydverbindungen. Sie bekamen beim Erhitzen von Trigensäure [1]) und beim Destillieren von Thialdin [2]) über stark erhitzten gelöschten Kalk eine ölige Base, die sie nicht weiter untersuchten, aber dem Geruche nach für Chinolin hielten. Babo [3]) beobachtete ferner das Auftreten einer geringen Menge flüchtiger, dem Dippelschen Öle ähnlich riechender Basen, als er Aldehydammoniak, welches in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt worden war, bei einer bis 200° gesteigerten Temperatur destillierte. Heintz und Wislicenus [4]) fanden, daß das durch Erhitzen von Aldehydammoniak im Wasserbade erhaltene Tetrelallylammoniumoxydhydrat sich bei 180° zersetzt und dabei Ammoniak und basische, ölartige Körper liefert. Der Eine von uns [5]) erhielt ferner beim Erhitzen von Aldehydammoniak mit Harnstoff eine flüchtige, nach Coniin riechende Base, und Schiff [6]) bekam endlich durch Erhitzen einer weingeistigen Lösung von Aldehydammoniak mehrere flüchtige Basen als Nebenprodukt, die er auch unter den Produkten der Destillation des Oxytetraldins, des Tetrelallylammoniumoxydhydrats von Heintz und Wislicenus auffand. Schiff besaß zu wenig Material, um eine genaue Untersuchung dieser Basen vorzunehmen: indessen glaubte er, nach

[1]) Lieb. Ann. **59**, 296 [1846]. — [2]) Lieb. Ann. **61**, 1 [1847]. — [3]) Jahresbericht für Chemie usw. f. **1857**, 387. — [4]) Pogg. Ann. **105**, 577; Jahresbericht für Chemie usw. f. **1858**, 347. — [5]) Baeyer, Lieb. Ann. Suppl. **5**, 94. — [6]) Lieb. Ann. Suppl. **6**, 19.

ihren Eigenschaften und dem Platingehalte einiger Salze die Gegenwart von Trimethylamin, Pyridin, Picolin, Collidin und vielleicht auch von Chinolin annehmen zu können.

Bei einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes haben wir nun gefunden, daß diejenige flüchtige Base, welche sich vorzugsweise beim Erhitzen des Aldehydammoniaks bildet, Collidin ist, und daß alle obengenannten Beobachter wahrscheinlich diesen Körper unter den Händen gehabt haben. Einfachere Basen scheinen, wenn nicht durch zu starkes Erhitzen eine tiefer eingreifende Zerstörung stattgefunden hat, entweder gar nicht, oder nur in geringen Mengen gebildet zu werden, kompliziertere treten dagegen reichlicher auf und unter diesen besonders ein Polymeres des Collidins. Der Verlauf der Reaktion ist übrigens, je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet, ein so verschiedener, und die Ausbeute an Collidin hängt so von geringfügigen Umständen ab, daß man sich nicht wundern kann, wenn frühere Beobachter diesen Körper nur in ganz geringen Mengen erhielten, während wir nach fast gleichen Methoden beträchtliche Quantitäten davon dargestellt haben.

Wir haben zunächst die Einwirkung des Harnstoffs auf Aldehydammoniak weiter verfolgt. Es bildet sich hierbei immer Collidin, aber nur in geringen Mengen, und es ist uns auch nicht gelungen, durch mannigfaltige Abänderungen des Versuches die Ausbeute beträchtlich zu vergrößern. Das beste Resultat gab noch das Erhitzen von Aldehydammoniak mit essigsaurem Ammoniak und Harnstoff in einer Retorte; bei einer Temperatur von 120 bis 130° ging neben einer wässerigen Lösung von essigsaurem und kohlensaurem Ammoniak ein Öl über, das reines Collidin vom Siedepunkte 175° war.

Dies Collidin gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2036 g gaben 0,5934 CO_2 und 0,1717 H_2O.

Die Formel $C_8H_{11}N$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	79,33	79,5
H	9,10	9,3

Das Platindoppelsalz, welches weiter unten ausführlich beschrieben wird, gab folgende Resultate:

0,2725 g gaben 0,0817 Pt.
0,3408 „ „ 0,3665 CO_2 und 0,1163 H_2O.

Die Formel $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2Cl_4Pt$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	29,31	29,3
H	3,66	3,78
Pt	30,2	30,0

Die Ausbeute blieb hierbei noch sehr ungenügend, vermutlich weil der Harnstoff nicht bloß Wasser entziehend wirkt, sondern sich mit dem Aldehyd zu ähnlichen Verbindungen, wie die von Schiff entdeckten,

vereinigt. Dagegen lieferte die von Schiff[1]) zur Darstellung seines Oxytetraldins angewendete Methode unerwartet günstige Resultate.

In einem Bronzedigestor, den wir der Güte des Herrn Professor Hofmann verdankten, wurde Aldehydammoniak in Portionen von 1 Pfund mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols 12 Stunden lang im Ölbade bei einer Temperatur von 120 bis 130° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich kein Druck. Die braune, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde im Wasserbade abdestilliert, bis ein Tropfen der übergehenden Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit einem Alkali versetzt, eine Trübung zeigte, und über den Rückstand bei einer zuletzt bis 180° gesteigerten Temperatur ein Strom von überhitztem Wasserdampf geleitet. Hierbei ging eine große Menge von Collidin über, während in der Retorte ein dickes braunes Öl zurückblieb, das, über freiem Feuer ohne Dampf erhitzt, bei 180° zu sieden anfing. Bei weiterem Erhitzen ging ein gelbes Öl und etwas Wasser, das sich durch Zersetzung bildet, über, das Thermometer stieg bis 360° und es blieb eine beträchtliche Menge einer pechartigen Masse in der Retorte zurück. Das bei dieser Operation erhaltene Destillat wurde mit Salzsäure geschüttelt, das aufschwimmende Öl abgehoben, die wässerige Flüssigkeit mit Kali versetzt und das abgeschiedene basische Öl nach dem Trocknen mit Kali der fraktionierten Destillation unterworfen. Durch wiederholtes Fraktionieren oder noch besser durch Abblasen mit überhitztem Wasserdampf kann man hieraus noch viel Collidin gewinnen, das zwischen 170 und 185° siedet und beinahe rein ist. Der höher siedende Teil enthält eine polymere Verbindung und andere nicht näher untersuchte Basen.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Collidin in das Platinsalz verwandelt, dies mehrere Male umkristallisiert, mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Base endlich aus der salzsauren Lösung durch Kali abgeschieden. Die Ausbeute an Collidin ist beträchtlich und die Gewinnung ohne Schwierigkeiten, weil man beliebig große Mengen von Aldehydammoniak in Arbeit nehmen kann. Krämer[2]) hat in neuester Zeit gefunden, daß das als Nebenprodukt bei der Fabrikation des Chlorals entstehende Äthylidenchlorid, mit wässerigem Ammoniak auf 160° erhitzt, dieselbe Base in großer Menge und in sehr reinem Zustande liefert. Es ist daher diese Methode wahrscheinlich der unserigen vorzuziehen.

Die Eigenschaften des Aldehyd-Collidins stimmen bis auf einige kleine Abweichungen ganz mit den Angaben überein, welche Anderson[3]) über das Collidin aus dem Dippelschen Öl gemacht hat, so daß wir nicht anstehen, beide Basen für identisch zu halten. Indessen wäre es doch zu wünschen, daß eine genaue Vergleichung beider Körper jeden Zweifel in dieser Beziehung heben möchte.

[1]) Lieb. Ann. Suppl. 6, 10. — [2]) G. Krämer, Ber. 3, 262. — [3]) Phil. Mag., 4. ser., 9, 145, 214; Lieb. Ann. 94, 358.

Das reine Aldehyd-Collidin ist ein farbloses Öl, das sich auch bei längerem Aufbewahren in lufthaltenden Gefäßen nicht bräunt, während das rohe, welches durch Kohlenwasserstoffe und andere Substanzen verunreinigt ist, sich sowohl an der Luft als auch durch Auflösen in Säuren rotbraun färbt. In die Nähe eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes gebracht, erzeugt es reichliche weiße Nebel. Es ist schwer löslich in Wasser (unlöslich, Anderson) und schwimmt auf demselben; es löst eine ziemlich beträchtliche (eine kleine, Anderson) Menge Wasser auf, die es nach Zusatz von Ätzkali wieder abgibt. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, auch in Säuren, die es aber, selbst überschüssig zugesetzt, nicht neutralisiert. Es fällt Tonerde-, Eisenoxyd- und Zinkoxydsalze, aber nicht Baryt-, Kalk-, Magnesia-, Manganoxydul-, Nickeloxydul- und Eisenoxydulsalze. Das Blei fällt es aus dem salpetersauren, aber nicht aus dem essigsauren Salz; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt es einen weißen Niederschlag, der bald schwarz wird. Mit Quecksilberchlorid im Überschuß gibt es eine klebrige Ausscheidung, die, in heißem Alkohol gelöst, beim Erkalten feine, weiße Nadeln liefert. Fügt man dagegen die wässerige Sublimatlösung zu einem Überschuß von Collidin, so bildet sich eine milchige Trübung, die beim Umrühren wieder verschwindet, indem die Tröpfchen sich in dem Collidin auflösen. Bei Zusatz von mehr Sublimat wird dann dieselbe klebrige Masse erhalten, wie oben. Anderson sagt nur: „Sublimat gibt ein Doppelsalz.“ Nach dem beschriebenen Verhalten erscheint es uns wahrscheinlich, daß zwei Verbindungen gebildet werden, eine ölige und eine feste; letztere entsteht durch einen Überschuß von Sublimat aus ersterer. Das Collidin riecht stark aromatisch, an Picolin erinnernd. Der Siedepunkt liegt bei 176° (unkorr.) (179° Anderson). Die Dampfdichte wurde gefunden 4,0, berechnet 4,18.

0,2036 g Substanz gaben 0,5934 CO_2 und 0,1717 H_2O.
Durch die volumetrische Analyse wurden 11,8 und 11,9 Proz. Stickstoff gefunden.

Die Formel NC_8H_{11} verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
C	79,33	79,48	—
H	9,10	9,3	—
N	11,57	11,8	11,9

In Säuren ist das Collidin meist leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Färbung, erst beim Erhitzen tritt eine Bräunung ein; konzentrierte Salpetersäure greift es erst bei längerem Erhitzen an. Starke Oxydationsmittel, wie konzentrierte Salpetersäure, chromsaures Kali und Schwefelsäure, Braunstein und Schwefelsäure und übermangansaures Kali zerstören das Collidin beim Erhitzen. Es bildet sich dabei Kohlensäure, fette Säuren, dem Geruche nach Essig- und Buttersäure, und eine geringe Menge eines neutralen Öles, das einen eigentümlichen, starken Geruch besitzt, aber leider wegen der schlechten

Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte. Es ist in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, es löst sich aber in konzentrierter Schwefelsäure, Alkohol und Äther. Rauchende Jodwasserstoffsäure scheint ohne Einwirkung auf Collidin zu sein. Nach einer achtstündigen Einwirkung bei 280° hatte sich zwar etwas Jod gebildet, in der Flüssigkeit konnte aber nur unverändertes Collidin aufgefunden werden. Brom verbindet sich direkt mit der Base zu einem schweren Öle, Kali scheidet sie unverändert daraus ab; ein Verhalten, dem des Picolins und des Chinolins ähnlich. Natrium wirkt beim Digerieren im Wasserbade stark auf Collidin ein. Die Masse bräunt sich und wird dickflüssig. Äther zieht darauf ein Gemisch von Basen aus, das von 180 bis über 360° siedet und wahrscheinlich ein ähnliches Gemenge von unverändertem Collidin mit polymeren Substanzen ist, wie das bei der Darstellung des Collidins aus Aldehydammoniak resultierende, hoch siedende basische Produkt.

Die Salze des Collidins sind meistens leicht löslich und zerfließlich, sie besitzen geringe Neigung zur Kristallisation. Das salzsaure Salz kristallisiert in sehr leicht löslichen, zerfließlichen Nadeln, das schwefelsaure und oxalsaure trocknet zu einem Sirup ein. Gelbes Blutlaugensalz gibt mit einer Lösung des salzsauren Salzes einen weißen Niederschlag, der an der Luft blau wird.

Das Verhalten des salzsauren Collidins gegen Quecksilberchlorid ist von Anderson in einer Weise beschrieben worden, die uns zuerst Zweifel an der Identität der beiden Basen erregte. Bei einer näheren Untersuchung stellte es sich indessen heraus, daß die Verschiedenheit in unseren Resultaten durch die Schwierigkeit, neutrales salzsaures Collidin herzustellen, erklärlich wird. Es ist nämlich nicht möglich, sich durch die Reaktion auf Lackmuspapier ein neutrales Salz zu verschaffen, weil das Collidin die saure Reaktion nicht aufhebt, und andererseits erreicht man diesen Zweck ebensowenig durch Behandlung von wässeriger Salzsäure mit überschüssigem Collidin, weil dieses sich in dem Wasser in größerer Menge löst, als dem Gehalte an Salzsäure entspricht. Wir stellten daher das neutrale Salz durch Abdestillieren des überschüssigen Collidins aus seiner Lösung in Salzsäure dar, und beobachteten, daß Quecksilberchlorid in dieser Flüssigkeit nur eine milchige Trübung verursacht, die nach kurzer Zeit unter Bildung von Nadeln, welche in Salzsäure sehr leicht löslich sind, verschwindet, während bei überschüssigem Collidin ein harzartiger, klebriger Niederschlag ausgeschieden wird, der erst beim Umkristallisieren aus Alkohol Nadeln liefert, während bei überschüssiger Salzsäure weder ein Niederschlag noch eine Trübung entsteht. Anderson hat wahrscheinlich ein salzsaures Collidin angewendet, welches durch Behandlung von Salzsäure mit der überschüssigen Base dargestellt worden war und das wegen seines Gehaltes an freiem Collidin dasselbe Verhalten zeigte, wie eine Lösung von Collidin in Wasser. Er sagt nämlich: „Das Queck-

silberdoppelsalz wird beim Zusatz einer Sublimatlösung zu einer Lösung von salzsaurem Collidin als ein molkig-weißer (curdy white) Niederschlag gefällt. Dieser löst sich in kochendem Weingeist und scheidet sich daraus beim Erkalten in Nadeln ab. Es konnte nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden." Jedenfalls ist das Verhalten des Collidins zu Quecksilberchlorid zu kompliziert und die Beschreibung von Anderson zu unvollständig, um daraus einen Schluß in bezug auf die Frage nach der Identität der beiden Basen zu ziehen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Vermischen konzentrierter Lösungen in Nadeln, beim Verdunsten verdünnterer in orangeroten Prismen ab. Die Kristalle enthalten kein Kristallwasser, lösen sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol und Äther. Herr Dr. Groth hat die Güte gehabt, die Form derselben zu bestimmen und eine Vergleichung mit dem Platinsalze der nach Krämers Methode aus Äthylidenchlorid dargestellten Base vorzunehmen, wobei sich herausgestellt hat, daß beide Körper dieselbe Form besitzen.

„a) aus Aldehydammoniak:

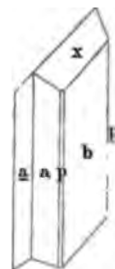
Triklinisch.

Flach tafelförmige Kombinationen der Pinakoide $a = \infty \bar{P} \infty$ und $b = \infty \breve{P} \infty$, letzteres vorherrschend, die Kanten beider abgestumpft durch die beiden Hemiprismen $p = \infty \breve{P}'$, und $p' = \infty , 'P$; die obere Begrenzung bildet die schiefe Endfläche $x = {}^{3}/_{2}, \breve{P}' \infty$.

Die wichtigsten Winkel sind folgende:

$a : b = 90° 26'$
$b : p = 128° 15'$ (ungef.)
$p' : b = 114° 43'$
$b : x = 134° 32'$
$p' : x = 102° 15'$.

Fig. 10.



Stets Zwillinge nach der vorherrschenden Fläche b, welche die beiden umgekehrt liegenden Individuen gemein haben.

b) aus Äthylidenchlorid:

Die nach Krämers Methode dargestellte Base gibt ein Platinsalz, dessen Kristalle auf dieselben Formen zurückzuführen sind. Es sind Zwillinge nach demselben Gesetz wie die obigen, die vertikalen Flächen a, b, p haben genau die gleichen Winkel: oben und unten erscheinen aber die Flächen $q = , \breve{P}' \infty$, $q' = ' \breve{P}, \infty$, und zwischen beiden als schmale Abstumpfungsflächen die Basis $c = 0P$."

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2394 g Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,2588 CO_2 und 0,0820 H_2O. 0,3639 g derselben Substanz gaben 0,1090 Pt.

II. 0,2877 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3083 CO_2 und 0,1013 H_2O. 0,2120 g derselben Substanz gaben 0,0640 Pt.

Die Formel $(C_8H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	29,31	29,4	29,3
H	3,66	3,4	3,9
Pt	30,2	30,0	30,2

Bemerkenswert ist, daß das Collidin kein basisches Platinsalz gibt, wie das Pyridin und das Picolin. Collidinplatinchlorid wurde in wässeriger Lösung unter Zusatz von freiem Collidin zwei Tage lang gekocht. Es hatte sich nichts ausgeschieden und beim Verdunsten der Lösung schossen Kristalle an, die in allen Stücken dem ursprünglichen Platinsalze glichen und auch dieselbe Zusammensetzung zeigten. Es wurde nämlich ein Platingehalt von 29,9 Proz. gefunden, während sich für das Doppelsalz 30,2, für das basische Salz dagegen 33,9 Proz. Pt berechnet.

Das Goldsalz kristallisiert in länglichen Blättern von schön gelber Farbe, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und schon unter 100° schmelzen.

I. 0,2085 g Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,0898 Au.
II. 0,2969 „ derselben Substanz gaben 0,1280 Au.

Die Formel $C_8H_{11}N$, HCl, $AuCl_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Au	42,7	43,07	43,09.

Einwirkung von Jodäthyl auf Collidin.

Beim Erwärmen von Jodäthyl mit Collidin im Wasserbade scheidet sich das Jodäthylcollidin als eine ölige Flüssigkeit ab, die, von überschüssigem Jodäthyl befreit, nach längerem Stehen schöne, große, rhombische Tafeln liefert. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol. Anderson hat dagegen diese Verbindung nur als eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche weder in der Kälte noch nach dem Auflösen in möglichst wenig absolutem Alkohol durch Zusatz von Äther kristallisiert erhalten werden konnte.

Das mittelst Chlorsilber aus der Jodverbindung erhaltene Chloräthylcollidin ist ein dicker Sirup, der auch nach längerem Verweilen im Vakuum keine Spur von Kristallisation zeigt, und gibt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das bald in Nadeln, bald in Prismen kristallisiert, weniger in Wasser löslich und etwas heller ist als das Collidinsalz. Anderson beschreibt diese Verbindung als schwer löslich in Wasser und kaum kristallinisch. Bei der Analyse wurde ein Platingehalt von 27,46 Proz. gefunden, während die Formel $(NC_8H_{11} . C_2H_5 . Cl)_2PtCl_4$ 27,8 Proz. verlangt und Anderson 27,65 gefunden hat.

Das Goldsalz ist ein gelber, aus Nadeln bestehender, schwer löslicher Niederschlag.

Das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid fällt beim Vermischen kon-

zentrierter Lösungen als weißer Niederschlag aus, der in Wasser ziemlich leicht löslich ist und beim Verdunsten dieser Lösung in langen Prismen auskristallisiert.

Beim Behandeln des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man eine Lösung des Oxydhydrats als eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit, die unter der Luftpumpe zu einem farblosen Sirup eintrocknet. Diese Base zieht an der Luft schnell Kohlensäure an und färbt sich bei längerem Stehen rötlich. Kalilauge, zu der wässerigen Lösung zugesetzt, befördert besonders beim Erwärmen diese Zersetzung; indessen ist die Base sehr viel beständiger als die entsprechenden Pyridin- und Picolinverbindungen, deren Lösungen sich an der Luft sehr schnell färben und nach Zusatz von Kalilauge beim Stehen und noch schneller beim Erwärmen unter vollständiger Zersetzung einen fuchsinähnlichen Farbstoff liefern.

Die Eigenschaften der Äthylcollidinverbindungen stimmen nach dem Vorhergehenden nicht ganz mit den Angaben von Anderson überein: indessen sind diese letzteren ebenfalls zu wenig ausführlich, um daraufhin behaupten zu können, daß die beiden Basen wirklich voneinander verschieden sind.

Nebenprodukte bei der Darstellung des Collidins.

Neben dem Collidin bilden sich bei der Erhitzung des Aldehydammoniaks und darauf folgender Destillation noch andere Basen, die niedriger und höher sieden, und stickstofffreie, indifferente Kondensationsprodukte. Diese Produkte wurden nicht genauer studiert und wir können nur einige Notizen über sie geben.

Bei der Rektifikation des rohen Collidins erhält man zwischen 100 und 175° eine geringe Menge einer öligen Base, die dem Collidin ähnlich ist, sich aber durch eine größere Löslichkeit ihres Platinsalzes in Wasser unterscheidet.

I. 0,2800 g dieses Platinsalzes, bei 115° getrocknet, gaben 0,2710 CO_2 und 0,0843 H_2O.
0,1543 g derselben Substanz gaben 0,0505 Pt.

II. 0,1543 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1520 CO_2 und 0,0518 H_2O.

Die Formel des Lutidinsalzes $(NC_7H_9 . HCl)_2PtCl_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	26,8	26,4	26,86
H	3,2	3,34	3,72
Pt	31,5	32,72	—

Die Base ist offenbar ein Gemenge: indessen deuten die Zahlen darauf hin, daß in ihr entweder ein niedrigeres Homologes des Collidins oder eine wasserstoffreichere Verbindung mit geringerem Kohlenstoff-

gehalt vorkommt. Die Quantität war zu gering, um weitere Versuche damit anzustellen.

Wenn von dem im Digestor erhitzten Gemisch von Alkohol und Aldehydammoniak der Alkohol abdestilliert und das Collidin mit überhitztem Wasserdampf bei 180° abgeblasen ist, so geht bei der Destillation des Rückstandes über freiem Feuer ein gelbes Öl über. Dieses destilliert bei der Rektifikation zwischen 180 und 300°, unter Hinterlassung eines pechartigen Rückstandes, und besteht aus Collidin, höher siedenden Basen und einer stickstofffreien Substanz.

Zur Trennung der Basen wird das Öl mit Salzsäure behandelt, die aufschwimmende Schicht abgehoben und Kali zur wässerigen Flüssigkeit zugesetzt. Bei der Rektifikation des so erhaltenen basischen Öles geht zuerst Collidin über, dann bei 220 bis 230° eine wahrscheinlich polymere Verbindung und darüber noch andere nicht näher untersuchte basische Öle.

Das zwischen 220 und 230° übergehende Produkt, welches wir Paracollidin nennen wollen, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2236 g gaben 0,6489 CO_2 und 0,1987 H_2O.

Die Formel NC_8H_{11} verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	79,33	79,35
H	9,1	9,9

Hiernach kann das Paracollidin ein Polymeres des Collidins sein, oder vielleicht auch eine wasserstoffreichere Verbindung, z. B. $N_2C_{16}H_{24}$, welche 78,7 Proz. C und 9,8 Proz. H verlangt.

Das Paracollidin verhält sich gegen Reagentien ähnlich wie Collidin. Die Salze besitzen noch weniger Neigung zur Kristallisation wie die Collidinsalze; so ist z. B. das Platinsalz ein harzartiger Niederschlag. Das Paracollidin ist dickflüssiger als Collidin, riecht stechend aromatisch und ganz anders wie diese Base. Oxydationsmittel zerstören es viel leichter und verharzen es; mit salpetersaurem Silber erhitzt, gibt es einen Silberspiegel. Nach diesem Verhalten ist das Paracollidin wahrscheinlich eine ähnliche Substanz wie das Parapicolin, welches Anderson durch Behandlung des Picolins mit Natrium erhalten hat, und vielleicht identisch mit der oben angeführten hoch siedenden Base, die bei der Einwirkung von Natrium auf Collidin entsteht.

Jodäthylparacollidin entsteht bei zweistündigem Erhitzen von Jodäthyl mit Paracollidin im Wasserbade und ist ein Sirup, der nicht kristallisiert. Ebenso verhält sich das Chloräthylparacollidin.

Das Platindoppelsalz des Paracollidins scheidet sich aus konzentrierten Lösungen als zähes Öl ab, das nach längerer Zeit in Körnern kristallisiert. In Salzsäure ist es löslich, ebenso in Alkohol, aus dem es beim Verdunsten teils in Kristallkörnern, teils als halbfeste, harzige Masse abgeschieden wird.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0,2107 g Substanz gaben 0,0531 Pt.

Die Formel $N_2C_{16}H_{22}(C_2H_5Cl)_2$, $PtCl_4$, welche das Doppelte des Platinsalzes des Chloräthylcollidins ist, verlangt 27,8 Proz., während die Analyse nur 25,2 Proz. gegeben hat. Jedenfalls ergibt sich daraus, daß das Paracollidin eine ebenso vielsäurige Base ist, als es Stickstoffatome enthält, und daß es darin mit dem Parapicolin von Anderson übereinstimmt. Der zu gering gefundene Platingehalt kann entweder von einem Wasserstoffgehalt herrühren oder auch von der Eigenschaft anderer mehrsäuriger Basen, Platinsalze von verschiedenem Platingehalte zu liefern. Das Goldsalz ist ein Öl, welches nicht kristallisiert. — Über dem Paracollidin geht noch eine andere Base über, die nicht gereinigt werden konnte. Das salzsaure Salz derselben gibt mit Platinchlorid braune Flocken; mit Salpetersäure erhitzt, verharzt sie.

Versetzt man das rohe Collidin mit Salzsäure, so scheidet sich ein Öl ab, das aus stickstoffreien Kondensationsprodukten des Aldehyds besteht. Schwefelsäure löst unter Bräunung einen beträchtlichen Teil davon auf; das zurückbleibende Öl, längere Zeit mit Natrium erhitzt, gab Kohlenwasserstoffe, die von 170 bis 230° überdestillierten.

Die bei 170 bis 190° übergehende Portion lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1103 g Substanz gaben 0,3599 CO_2 und 0,1126 H_2O.
II. 0,2783 „ „ „ 0,8953 „ „ 0,2888 „

Die bei 190 bis 230° übergehende Portion:

III. 0,1839 g Substanz gaben 0,5964 CO_2 und 0,1906 H_2O.
IV. 0,2171 „ „ „ 0,7013 „ „ 0,2258 „

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{10}H_{16}$	$C_{12}H_{18}$	I	II	III	IV
C	88,23	88,88	88,90	87,76	88,44	88,10
H	11,77	11,12	11,34	11,53	11,51	12,01

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die untersuchten Kohlenwasserstoffe sich in ihrer Zusammensetzung dem Terpentinöl oder den Polymeren desselben nähern. Sie riechen ähnlich wie Terpentinöl, werden von heißer Salpeter- oder Schwefelsäure zerstört, sind aber viel beständiger als jenes. Die erhaltene Menge war jedoch zu gering, um eine gründlichere Untersuchung vorzunehmen.

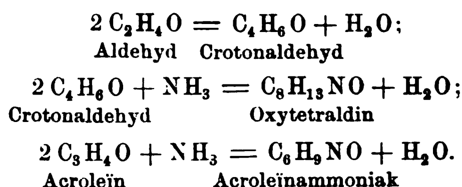
Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Hauptprodukte der Zersetzung des Aldehydammoniaks unter den eingehaltenen Bedingungen Collidin und polymere Basen sind. Daneben bildet sich eine geringe Menge einer leichter flüchtigen Base und stickstoffreie Kondensationsprodukte des Aldehyds, unter denen sauerstoffhaltige Substanzen und dem Terpentinöl ähnliche Kohlenwasserstoffe sind.

Die auffallendste Erscheinung bei der Bildung des Collidins aus Aldehydammoniak ist der Umstand, daß, bis auf eine ganz geringe

Menge leichter flüchtiger Basen, diese Substanz, welche aus vier Molekülen Aldehyd entsteht, doch das erste Glied in der Reihe der Kondensationsprodukte bildet.

Kekulés Entdeckung, daß das erste Kondensationsprodukt des Aldehyds der Crotonaldehyd ist, hat dies jedoch aufgeklärt und zugleich die Möglichkeit gegeben, die Bildung des Collidins und des Picolins aus den Aldehyden auf dieselbe Reaktion zurückzuführen.

Wenn sich nämlich aus dem Aldehyd beim Erhitzen des Aldehydammoniaks mit Alkohol zuerst Crotonaldehyd bildet, so wird aus diesem bei Gegenwart von Ammoniak eine Verbindung entstehen können, die dem Acroleïnammoniak entspricht. Es ist dies offenbar das Tetrallylammoniumoxydhydrat oder nach Schiffs Benennung das Oxytetraldin:

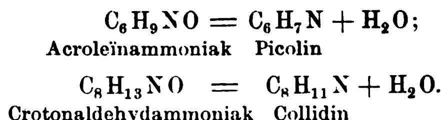


$$2\,C_2H_4O = C_4H_6O + H_2O;$$
Aldehyd Crotonaldehyd

$$2\,C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O;$$
Crotonaldehyd Oxytetraldin

$$2\,C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O.$$
Acroleïn Acroleïnammoniak

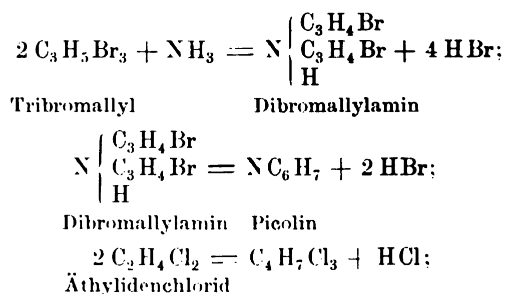
Und gerade wie das Acroleïnammoniak unter Wasserverlust in Picolin übergeht, so verwandelt sich das Crotonaldehydammoniak in Collidin:



$$C_6H_9NO = C_6H_7N + H_2O;$$
Acroleïnammoniak Picolin

$$C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O.$$
Crotonaldehydammoniak Collidin

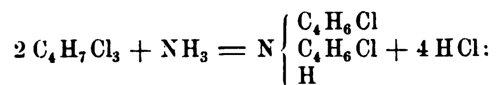
Auch für die Entstehung des Picolins aus dem Tribromallyl hat sich eine entsprechende Reaktion gezeigt. Erhitzt man nach Krämer Äthylidenchlorid mit Ammoniak, so bildet sich Collidin in reichlicher Menge. Nach Krämers Erklärung zerfällt diese Reaktion wahrscheinlich in verschiedene Phasen, indem sich zuerst ein Kondensationsprodukt von 4 Atomen Kohlenstoff bildet, welches nachher mit dem Ammoniak das 8 Atome Kohlenstoff enthaltende Collidin erzeugt. Auf diese Weise läßt sich die Krämersche Reaktion ganz auf dieselbe Weise deuten wie die Zersetzung des Tribromallyls:



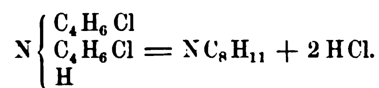
$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = N\begin{cases} C_3H_4Br \\ C_3H_4Br \\ H \end{cases} + 4\,HBr;$$
Tribromallyl Dibromallylamin

$$N\begin{cases} C_3H_4Br \\ C_3H_4Br \\ H \end{cases} = NC_6H_7 + 2\,HBr;$$
Dibromallylamin Picolin

$$2\,C_2H_4Cl_2 = C_4H_7Cl_3 + HCl;$$
Äthylidenchlorid



$$2\,C_4H_7Cl_3 + NH_3 = N\begin{cases}C_4H_6Cl\\C_4H_6Cl\\H\end{cases} + 4\,HCl:$$



$$N\begin{cases}C_4H_6Cl\\C_4H_6Cl\\H\end{cases} = \underset{\text{Collidin}}{NC_8H_{11}} + 2\,HCl.$$

So weit unsere Kenntnisse reichen, stimmt also die künstliche Bildung des Collidins ganz mit der des Picolins überein, so daß es keinem Zweifel unterliegt, daß beide Basen in eine Reihe gehören. Welche Konstitution aber dieser Reihe zukommt, kann nach dem vorliegenden Material ebensowenig entschieden werden, wie dies beim Picolin der Fall war, und man wird weitere Versuche abwarten müssen, um sich eine von Willkür freie Vorstellung von der Natur und der Bildung dieser Körper machen zu können.

III. N. Lubavin: Über Cinchonin-Chinolin.

Das Chinolin, welches zu dieser Untersuchung gedient hat, wurde nach der Vorschrift von Gr. Williams durch Destillation von Cinchonin. praecip. mit Ätznatron und Wasser dargestellt. Alle Reaktionen sind mit derjenigen Portion des gereinigten Destillats, die zwischen 215 und 245° übergeht, ausgeführt worden.

Kalium und Natrium wirken in der Kälte nicht auf Chinolin ein. Beim Erhitzen bildet sich ein sehr unbeständiger roter Körper, es tritt aber keine Wasserstoffentwickelung ein. Wenn man nachher den Überschuß von Kalium wegnimmt und die Masse mit Wasser behandelt, so bekommt man einen braunen, amorphen, unlöslichen Körper, vielleicht polymeres Chinolin. Man sieht also, daß die Reaktion ganz anders verläuft wie mit Chinolin aus Steinkohlenteer, da Hofmann[1]) angibt, daß letzteres mit Kalium Wasserstoff entwickelt und keine Färbung gibt. Die Nichtidentität beider Chinoline war übrigens schon von Gr. Williams bemerkt[2]).

Von siedender gewöhnlicher Salpetersäure wird Chinolin nicht zersetzt. Rauchende Salpetersäure wirkt nicht in der Kälte; beim Erhitzen tritt eine starke Entwickelung roter Dämpfe ein. Verdünnt man darauf die Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein gelber, amorpher Körper aus.

Saures chromsaures Kali und Schwefelsäure scheinen selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit aufsteigendem Kühler Chinolin nicht anzugreifen; nach dem Erkalten scheiden sich charakteristische goldgelbe Nadeln von saurem chromsaurem Chinolin aus.

---

[1]) Lieb. Ann. 47, 86. — [2]) Jahresber. f. 1858, 376.

Konzentrierte Kalilauge zersetzt Chinolin nicht. Schmelzendes Kali gibt damit eine grünblaue Färbung, welche sehr unbeständig ist: sie verschwindet, unter Abscheidung eines amorphen, braunen Körpers, schon beim Auflösen in Wasser oder beim Zerfließen der Schmelze an der Luft. Diese Färbung, die bei längerem Erhitzen in Dunkelviolett übergeht, habe ich jedesmal bei Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden bekommen, wenn die Bildung von Chinolin möglich war — so aus Tribromchinolin und sulfochinolinsaurem Baryt; manchmal gelingt es, diese auch aus Cinchonin selbst zu bekommen.

Nach dieser Reihe vergeblicher oder wenig versprechender Versuche traf ich zuletzt zwei Reaktionen, die mir bessere Resultate lieferten; nämlich die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und von Brom auf Chinolin.

Sulfochinolinsäure, $C_9H_7NSO_3$.

Sie entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure; mit letzterer geht die Reaktion leichter.

Zur Darstellung dieser Säure übergießt man vorsichtig in einem Kolben Chinolin mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure. Bei dem Zusammentreffen des Chinolins mit Schwefelsäure erwärmt sich die Masse stark und es bildet sich ein fester, weißer Körper, der sich in einem Überschuß von Schwefelsäure löst. Dieses Gemisch wird einige Tage im Wasserbade erhitzt. Das Ende der Einwirkung wird dadurch erkannt, daß ein Tropfen Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine Trübung mit Natronlauge gibt. Ein Teil des Chinolins bleibt aber sogar nach 40stündigem Erhitzen unangegriffen. Man bekommt so eine undurchsichtige, braune Flüssigkeit, die merklich dicker geworden ist, als sie vor der Erhitzung war. Sie wird in eine große Menge Wasser gegossen und mit Barythydrat übersättigt. Man filtriert die gelbe Flüssigkeit ab; den breiförmigen Niederschlag kocht man mit Wasser aus und vereinigt das Waschwasser mit dem Filtrat. Die Flüssigkeit wird zuerst auf freiem Feuer, dann im Wasserbade konzentriert, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit wieder filtriert und zuletzt bis zur Trockne eingedampft. Sulfochinolinsaurer Baryt scheidet sich dabei teils als Kruste auf der Oberfläche, teils im Wasser auf dem Boden der Abdampfschale aus. Die ausgeschiedene Substanz ist weiß, solange sie noch feucht ist: nach vollständigem Trocknen nimmt sie eine braungelbe Farbe an. Nach dem Auswaschen der zerriebenen Masse mit kaltem Wasser nimmt sie aber wieder die weiße Farbe an. Um sie weiter zu reinigen, wurde sie in kochendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtriert und stark eingedampft. Für die hierbei ausgeschiedene Substanz wurde die Barytbestimmung gemacht:

0,3692 g der bei 120 bis 150° getrockneten Substanz gaben 0,1525 $BaSO_4$.
0,3450 „ „ „ „ „ „ die beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge von voriger ausgeschieden war, gaben 0,1420 $BaSO_4$.

Diese Zahlen entsprechen:

Baryum	24,2	24,1 Proz.

Die Formel $(C_9H_6NSO_3)_2Ba$ verlangt 24,6 Proz. Ba.

Sulfochinolinsaurer Baryt kann bis zu 250° erhitzt werden, ohne an Gewicht zu verlieren oder sich zu schwärzen. Er ist schwer löslich in Wasser, auch in heißem, und scheidet sich beim Eindampfen immer amorph aus.

Um Sulfochinolinsäure selbst darzustellen, kann man die ursprüngliche Lösung des Barytsalzes mit Schwefelsäure genau fällen. Das gelbe, saure Filtrat wird dann im Wasserbade stark konzentriert, bis die Säure auf der Oberfläche anfängt zu kristallisieren. Beim Erkalten kristallisiert eine viel größere Menge aus. Die Kristalle sammelt man auf einem verstopften Trichter, wäscht sie mehrmals mit kaltem Wasser und löst sie in möglichst wenig heißem Wasser auf. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in großen, gut ausgebildeten Kristallen aus. Die Kristalle sind fast farblos, stark lichtbrechend, glänzend, hart, luftbeständig; sie enthalten kein Kristallwasser.

0,2425 g dieser kristallisierten, bei 130 bis 150° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,4597 CO_2 und 0,0825 H_2O.

0,2380 g derselben Substanz, auf dieselbe Weise verbrannt, gaben 0,4567 CO_2 und 0,0770 H_2O.

0,2977 g Substanz von derselben Darstellung, nach der Methode von Carius oxydiert, gaben 0,3437 $BaSO_4$.

Diese Zahlen entsprechen:

				Für $C_9H_7NSO_3$ berechnet
Kohlenstoff	51,6	52,3	—	51,67
Wasserstoff	3,7	3,6	—	3,35
Schwefel	—	—	15,9	15,31
Stickstoff	—	—	—	6,69
Sauerstoff	—	—	—	22,98
				100,00

Die Sulfochinolinsäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, viel besser in heißem; in heißem Alkohol auch besser als in kaltem; unlöslich in Äther. Obgleich die Säure sehr wenig löslich in kaltem Wasser ist, so scheidet ihre heiße konzentrierte Lösung nach vollständigem Erkalten doch zuerst nichts aus und erst nach einiger Zeit beginnt die Kristallisation. Diese Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen, verbunden mit langsamer Auflöslichkeit, zeigt sich auch an anderen Chinolinabkömmlingen. Die wässerige Lösung der Säure rötet Lackmuspapier und treibt in der Kälte sehr langsam Kohlensäure aus kohlensaurem Baryt aus. Der so entstandene sulfochinolinsaure Baryt sieht ebenso amorph aus wie der aus dem Rohprodukt direkt dargestellte [1]).

[1]) Ich halte es aber für möglich, daß der ausgeschiedene sulfochinolinsaure Baryt bei sehr langem Stehen mit seiner Mutterlauge kristallisiert; da sulfocinchoninsaurer Baryt, der von Schützenberger als amorph

Die wässerige Lösung von Sulfochinolinsäure gibt keinen Niederschlag mit neutralem essigsaurem Blei; wenn aber zu diesem Gemisch Ammoniak zugefügt wird, so entsteht ein starker, körniger, weißer Niederschlag von sulfochinolinsaurem Blei, der auch mit basisch-essigsaurem Blei erhalten wird.

Mit Ammoniak neutralisierte Sulfochinolinsäure fällt nicht salpetersaures Silber; beim Stehen bildet sich aber allmählich ein weißer, aus dünnen, seidenartigen Nadeln bestehender Niederschlag.

Die Säure ist besser löslich in konzentrierter Salzsäure als in Wasser.

Die Sulfochinolinsäure kann ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung vertragen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt die Säure unter Bräunung und verkohlt, indem sie zuerst saure Dämpfe entwickelt und nachher Chinolingeruch verbreitet. Beim Erhitzen im Proberöhrchen wird sie verkohlt, unter Bildung von Chinolin.

Beim Kochen mit gewöhnlicher oder rauchender Salpetersäure gibt sie keine gelbe Färbung und keine Gasentwickelung.

Mit schmelzendem Kalihydrat gibt Sulfochinolinsäure Dämpfe von Chinolin. Wenn die Schmelze mit Wasser behandelt wird, so scheidet sich ein unlöslicher, brauner, amorpher Körper aus, der von Säuren gelöst und von Alkalien wieder gefällt wird. Beim Übergießen mit Säure entwickelt die ursprüngliche Masse etwas schweflige Säure.

Sulfochinolinsäure, mit überschüssigem Kalk, oder sulfochinolinsaurer Baryt, mit festem Barythydrat vorsichtig erhitzt, geben dieselbe blaugrüne Färbung, welche ich früher erwähnt habe, gelegentlich der Einwirkung von Kali auf Chinolin.

Erhitzt man ein Atom Sulfochinolinsäure mit sechs Atomen Brom und etwas Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre etwa 25 Stunden im Wasserbade, so verschwindet fast alles Brom und die Sulfochinolinsäure zersetzt sich in freie Schwefelsäure und verschiedene gebromte Chinoline. Das Produkt der Reaktion besteht aus einer wässerigen, stark sauren Flüssigkeit und einem festen, gelbbraunen Körper. Die Lösung enthält freie Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure, außerdem eine organische, beim Eindampfen kristallisierende Substanz, wahrscheinlich unzersetzte Sulfochinolinsäure. Mit Natronlauge scheidet diese Flüssigkeit kein Chinolin aus. Das feste Produkt ist zweierlei: ein Teil davon ist körnig, dicht, der andere sehr locker, leicht, von hellerer Farbe. Beide sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, besser in heißem. Die Menge des dichteren Produktes war größer als die des lockeren; sie lassen sich ziemlich gut voneinander mechanisch trennen. Das dichtere Produkt habe ich etwas näher untersucht. Zuerst habe ich es mit Wasser gekocht, um anhaftendes Brom zu entfernen.

beschrieben wird und der, frisch dargestellt, dem sulfochinolinsauren Baryt ziemlich ähnlich sieht, bei mehrwöchentlichem Verweilen in seiner Mutterlauge sich in große, gut ausgebildete Kristalle verwandelt. Diese Kristalle scheinen dem rhombischen System anzugehören.

dann in einer ungenügenden Menge von heißem Alkohol gelöst. Beim Stehen der abgekühlten Lösung waren kristallinische Warzen ausgeschieden. Sie wurden aufs Filter gebracht, mit kaltem Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und analysiert.

0,2958 g Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, lieferten 0,0312 H_2O und 0,2984 CO_2.

Dies entspricht:

Kohlenstoff	27,5
Wasserstoff	1,09

Die Formel $C_9H_4Br_3N$ verlangt:

Kohlenstoff	29,5
Wasserstoff	1,09

Die Formel $C_9H_3Br_4N$ verlangt:

Kohlenstoff	24,5
Wasserstoff	0,67

Die Zusammensetzung steht also in der Mitte zwischen Tri- und Tetrabromchinolin.

Die analysierte Substanz enthielt keinen Schwefel, aber viel Brom. Sie schmolz bei 147 bis 150° und war unlöslich in Wasser und Natronlauge. von letzterer wurde sie sogar beim Kochen nicht angegriffen; in konzentrierter Salzsäure ist sie aber löslich und durch Verdünnen mit Wasser fällbar. Alle diese Tatsachen, besonders wenn man noch die Eigenschaften dieser Substanz mit dem unten beschriebenen Tribromchinolin vergleicht, machen es sehr wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Brom auf Sulfochinolinsäure verschiedene gebromte Chinoline entstehen. Die Menge der Substanz war aber zu klein. um sie voneinander zu trennen.

Tribromchinolin.

Flüssiges Brom reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Chinolin oder auf die wässerige Lösung seines chlorwasserstoffsauren Salzes. Die entstehenden Produkte sind aber unkristallisierbar. Viel glatter geht die Reaktion, wenn man Bromdämpfe auf Chinolin einwirken läßt. Am besten stellt man in einen Exsiccator ein Uhrglas mit etwa 3 g Chinolin und ein kleines Becherglas mit 3 g Brom. Nimmt man größere Quantitäten, so geht die Reaktion schlechter. In zwei Tagen ist das Brom verschwunden. Das Chinolin hat indessen stark an Volumen zugenommen und sich teils in eine dunkelrote, dicke, sirupartige Masse verwandelt, teils in braune Kristalle. Dieses Produkt riecht stark nach Brom. Mit Wasser bildet es ein unlösliches, dickes Öl, und das Wasser nimmt eine gelbe Farbe und Bromgeruch an. Mit schwefliger Säure kann man ziemlich viel Brom entfernen, aber nicht alles; ebensowenig gelingt dies mit Natronlauge. Natronlauge scheidet auch kein Chinolin daraus ab. Salzsäure löst dieses Bromprodukt nicht. — Aus diesem Verhalten kann man schließen, daß bei der Einwirkung

von Bromdämpfen auf Chinolin ein Bromadditionsprodukt entsteht. Um Tribromchinolin daraus zu bekommen, behandelt man es mit gewöhnlichem Alkohol. In Alkohol löst sich die ganze Masse, etwas amorphen Rückstand lassend, mit roter Farbe. Beim Stehen dieser Lösung über Nacht scheidet sich Tribromchinolin als weiße, kristallinische Masse in großer Menge ab. Die abgegossene Mutterlauge scheidet in den folgenden Tagen eine neue Menge von Tribromchinolin ab. Diese alkoholische Flüssigkeit hat einen starken, angenehm ätherischen Geruch, wahrscheinlich von verschiedenen Produkten der Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Alkohol. Das ausgeschiedene Tribromchinolin bringt man auf das Filtrum und wäscht mit kaltem Alkohol so lange aus, bis es ziemlich weiß wird. Man löst es dann in kochendem Alkohol, filtriert heiß und läßt stehen; fast alles Tribromchinolin scheidet sich beim Erkalten aus in Form von seidenartigen, lockeren, weißen Nadeln. Falls sie noch nicht genügend weiß sind, kristallisiert man sie noch einmal aus heißem Alkohol um. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,2010 g Substanz wurden mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt; sie gaben 0,2152 CO_2 und 0,0253 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$
Kohlenstoff	29,2	29,5
Wasserstoff	1,4	1,09

Die Substanz war bromhaltig.

Tribromchinolin bildet eine zarte, leichte, seidenartige, kristallinische Substanz. Sie schmilzt bei 173 bis 175° und gesteht nach dem Erkalten in langen, strahlig gruppierten Nadeln. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verdampft sie vollständig nach vorherigem Schmelzen ohne Zersetzung, mit schwachem, entfernt an Chinolin erinnernden Geruch. Sie löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, gut in heißem. Konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure lösen sie mit Leichtigkeit auf; beim Verdünnen mit Wasser oder beim Neutralisieren mit Natron fällt sie als sehr lockere, kristallinische Masse aus. Wässeriges wie alkoholisches Kali scheiden daraus kein Chinolin ab und sind darauf überhaupt ohne Wirkung. Salpetersaures Silber bewirkt keinen Niederschlag in ihrer alkoholischen Lösung. Silberoxyd wirkt ebensowenig auf Tribromchinolin wie Kalilauge. Mit schmelzendem Kali gibt dieses eine blaugrüne Färbung. Von siedender konzentrierter Schwefelsäure wird es nicht zersetzt.

Bei der Darstellung von Chinolin aus Cinchonin habe ich in Retortenrückständen außer Ameisensäure, deren Bildung schon früher bekannt war, noch Buttersäure gefunden. Ob noch andere fette Säuren sich in diesen Rückständen finden, lasse ich vorläufig unentschieden.

Cinchonin, mit der 20fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spez.

Gew. 1,7 und etwas amorphem Phosphor in zugeschmolzenem Rohre bis 250° erhitzt, gibt eine sehr dicke, ölige Base mit besonderem charakteristischem Geruch. Diese Base siedet höher als der Siedepunkt des Quecksilbers und kann bei dieser Temperatur ohne Zersetzung überdestilliert werden. Bis jetzt gelang es mir aber nicht, diese Substanz in genügend reinem Zustande zu bekommen, um sie zu analysieren. Von ihren Eigenschaften erwähne ich nur das Verhalten gegen Salpetersäure. Die Base löst sich in gewöhnlicher Salpetersäure in der Kälte fast farblos auf; beim Erhitzen wird diese Lösung plötzlich stark gelb, ohne daß dabei Gasentwickelung stattfindet. Wenn man diese Flüssigkeit nachher mit Alkali behandelt, so entsteht eine scharlachrote Emulsion; dann sammelt sich allmählich auf der Oberfläche ein dunkelrotes Öl und die übrige Flüssigkeit wird wieder farblos.

Leider veranlassen mich meine Verhältnisse, diese Arbeit für jetzt abzubrechen, und ich muß sie daher in diesem unvollkommenen Zustande veröffentlichen. Ich werde aber, sobald ich kann, das Studium der zuletzt besprochenen Base wieder aufnehmen.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. Baeyer meinen besten Dank aus, unter dessen Leitung diese Untersuchung gemacht ist.

Aus den Versuchen des Herrn Lubavin geht hervor, daß das Chinolin sich genau ebenso verhält wie das Pyridin und das Picolin. Mit Brom zusammengebracht, geben diese Basen zuerst ein Additionsprodukt, welches durch Kali unter Abscheidung der ursprünglichen Base zersetzt wird. Erst bei längerer Einwirkung des Broms oder in höherer Temperatur entstehen Substitutionsprodukte. Infolge ihrer großen Beständigkeit zeigen die Basen ähnliche Eigenschaften wie das Kalihydrat: so gibt Chinolin z. B., mit Alkohol und Jod zusammengebracht, nach Dr. Rellstabs Beobachtung Jodoform. Schwefelsäure wirkt auf Chinolin leichter ein wie auf Pyridin; die Wirkung auf die letztere Substanz ist aber ähnlich, da sie, mit rauchender Schwefelsäure auf 250° erhitzt, ebenfalls eine Sulfosäure gibt. Pyridin und Picolin geben ferner unter denselben Umständen Farbstoffe wie das Chinolin. Man erhält z. B. beim Stehenlassen einer mit Kali versetzten Lösung des Äthylpyridiniumoxydhydrats einen Farbstoff, der Seide ähnlich wie das Clavelsche Naphtalinrot färbt und offenbar dem Cyanin aus Chinolin entspricht. Oxydationsversuche haben bis jetzt bei keiner Base Resultate gegeben, weil die dabei entstehenden Produkte leichter zerstört werden als die ursprüngliche Substanz. Wenn es hierdurch auch sehr wahrscheinlich gemacht ist, daß das Chinolin derselben Gruppe angehört wie die Picolinbasen, so genügen unsere Kenntnisse ebensowenig wie bei diesen Basen, um die Konstitution des ersteren festzustellen. Die einfachste Annahme

bleibt übrigens immer noch die von **Körner**, daß das Chinolin sich durch Vertretung von CH durch N ebenso vom Naphtalin ableitet, wie das Pyridin vom Benzol.

Baeyer.

---

125. Über die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Isatin und verwandte Substanzen.

(München; Ber. **12**, 456 [1879].)

(Auf Seite 228 abgedruckt.)

---

130. Synthese des Chinolins.

(München; Ber. **12**, 1320 [1879].)

(Auf Seite 365 abgedruckt.)

---

134. Mit O. R. Jackson: Über die Synthese der Homologen des Hydrocarbostyrils und des Chinolins.

(München; Ber. **13**, 115 [1880].)

(Auf Seite 368 abgedruckt.)

---

142. O. R. Jackson: Über ein Tetrahydromethylchinolin.

(München; Ber. **14**, 889 [1881].)

(Auf Seite 390 abgedruckt.)

---

151. Mit Friedrich Bloem: Über Orthoamidophenylpropiolsäure und ihre Derivate.

(München; Ber. **15**, 2147 [1882].)

(Auf Seite 297 abgedruckt.)

---

161 und 175. Mit Benno Homolka: Über das Chinisatin.

(München: Ber. **16**, 2216 [1883] und **17**, 985 [1884].)

(Auf Seite 415 und 430 abgedruckt.)

VI.

ER WASSERENTZIEHUNG UND KONDENSATION.

14. Max Berend: Über das Formamid.

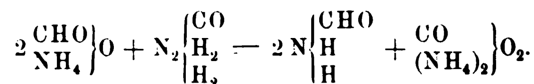
(Berlin; Lieb. Ann. **128**, 335 [1863].)

Das Formamid ist kürzlich von Hofmann durch Einwirkung von Ammoniak auf Ameisensäureäther zuerst dargestellt worden. Hofmann gibt jedoch an, daß er auf diesem Wege nur sehr geringe Mengen hat erhalten können. Bei dem großen Interesse, das gerade die Verbindungen mit nur einem Atom C darbieten, war ich darauf bedacht, eine Methode zur Darstellung des Formamids zu finden, die es ermöglicht, größere Quantitäten zu untersuchen.

Kündig (Lieb. Ann. **105**, 278) hat gezeigt, daß durch Erhitzen des essigsauren Ammoniums Acetamid in reichlicher Menge erhalten werden kann. Das ameisensaure Ammonium, für sich erhitzt, gibt aber gleich das Nitril (CNH und $2\,H_2O$), weil das Formamid, das sich wahrscheinlich auch bildet, selbst in höherer Temperatur unbeständig ist. Man muß also darauf bedacht sein, dem ameisensauren Ammonium bei einer Temperatur Wasser zu entziehen, bei der das Formamid noch beständig ist. Zu diesem Zwecke behandelte ich ameisensaures Ammonium mit Harnstoff und zwar so, daß ich 2 Tle. trockenes ameisensaures Ammonium mit 1 Tl. Harnstoff im Ölbade so lange auf etwa 140° erhitzte, bis die nach dem Schmelzen der Masse eingetretene Entwickelung von kohlensaurem Ammonium aufgehört hatte. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, das bei etwa 190° siedet, sich jedoch nicht unzersetzt destillieren läßt. Dieses Öl ist Formamid. Um es rein zu erhalten, muß man es im Vakuum destillieren, wo es bei 150° noch unzersetzt übergeht. Die Analyse des so gereinigten Öls gab folgende Zahlen:

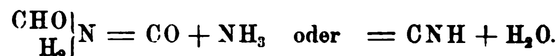
	Berechnet	Gefunden
C	26,67	26,43
H_3	6,67	6,89
O	35,55	35,81
N	31,11	30,87
	100,00	100,00

Die Reaktion geht in folgender Weise vor sich:



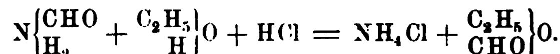
$$2\left.\begin{matrix}CHO\\NH_4\end{matrix}\right\}O + N_2\left\{\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. = 2\,N\left\{\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CO\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Eigenschaften dieses mit Harnstoff dargestellten Formamids stimmen mit denen vollständig überein, die Hofmann von dem mittelst Ameisensäureäther dargestellten angibt. Nur mit reinem Äther ist es nicht mischbar, wohl aber mit alkoholhaltigem, wie auch mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen. Sein Siedepunkt liegt bei etwa 190°, es zersetzt sich aber bei dieser Temperatur gerade aus in NH_3 und CO. Jedoch scheint sich gleichzeitig auch CNH und H_2O beim Erhitzen des Formamids zu bilden. Zu beiden Zersetzungen sind die Elemente vorhanden:



$$\left.\begin{matrix}CHO\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO + NH_3 \quad \text{oder} \quad = CNH + H_2O.$$

Mit Natrium zersetzt sich das Formamid unter Explosion und Feuererscheinung; beim Erhitzen mit Zinknatrium oder Natriumamalgam entwickelt sich stark der Geruch nach Methylamin und im Rückstande sind Cyanverbindungen. In der Kälte mit Zinknatrium behandelt, entwickelt das Formamid nur Ammoniak und ich konnte im Rückstande kein Cyan nachweisen. Wie diese Zersetzungen vor sich gehen, werde ich noch näher untersuchen. Konzentrierte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak aus dem Formamid; mit Alkohol und Salzsäure liefert es, entsprechend den übrigen Amiden, Ameisensäureäther und Salmiak:



$$N\left\{\begin{matrix}CHO\\H_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + HCl = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CHO\end{matrix}\right\}O.$$

Die hier mitgeteilten Versuche sind im organischen Laboratorium des königlichen Gewerbeinstituts zu Berlin angestellt und ich sage hiermit dem Dirigenten desselben, Herrn Dr. Baeyer, für seine freundliche Unterstützung mit Rat und Tat meinen verbindlichsten Dank.

16. Notiz über die Einwirkung von Phenylsäure und Anilin auf Harnstoff.

(Berlin: Lieb. Ann. 131, 251 [1864].)

Beim Erhitzen einer Säure mit Harnstoff entsteht im allgemeinen das entsprechende Amid, indem das austretende Wasser mit dem Harnstoff kohlensaures Ammoniak bildet. Wenn die Phenylsäure sich ebenso verhielte, so würde sich beim Erhitzen derselben mit Harnstoff Anilin bilden müssen, wie dieses ja schon beim Erhitzen mit Ammoniak allein unter erhöhtem Drucke entsteht. Es scheint hierbei aber die hohe Temperatur ganz wesentlich zu sein, da beim Erhitzen der Phenylsäure mit Harnstoff keine Spur von Anilin gebildet wird, und die Säure überhaupt gar nicht in die Reaktion mit eintritt, sondern völlig unverändert bleibt. Es zerfällt unter diesen Umständen der Harnstoff, gerade so

als wenn man ihn allein erhitzt, in Ammoniak und Biuret, und das Kreosot spielt dabei keine weitere Rolle, als daß es das Ammoniak aufnimmt.

Erwärmt man die beiden Substanzen einige Stunden auf 150 bis 160°, so löst sich der Harnstoff auf, es findet nicht die geringste Gasentwickelung statt und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer mit phenylsaurem Ammoniak durchtränkten Masse von Biuret. Zur Entfernung der Phenylsäure wäscht man die Substanz mit Äther, kocht die wässerige Lösung mit Bleioxydhydrat, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft zur Kristallisation ein. Die Ausbeute ist beträchtlich.

Das Biuret zeigte ganz das Verhalten des aus Harnstoff nach der Wiedemannschen Vorschrift dargestellten und gab die rote Färbung mit Kali und Kupfervitriol.

Erhitzt man Harnstoff mit dem dreifachen Gewichte Anilin einige Zeit auf 150 bis 170°, so löst sich der Harnstoff auf, es findet eine reichliche Entwickelung von Ammoniak statt und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse. Diese liefert nach öfterem Umkristallisieren aus Weingeist farblose Nadeln, die nach den Eigenschaften und einer Kohlen- und Wasserstoffbestimmung nichts anderes sind als Diphenylharnstoff. Die Reaktion verläuft demnach folgendermaßen:



$$N_2COH_4 + 2\,N(C_6H_5)H_2 = N_2CO(C_6H_5)_2H_2 + 2\,NH_3.$$

Der hierbei stattfindende Übertritt des Phenyls aus dem Anilin in den Harnstoff gewinnt Interesse durch die merkwürdige Bildung des Anilinblaus aus dem Anilinrot beim Erhitzen des letzteren mit Anilin, welche, wie Hofmann gezeigt hat, ebenfalls auf dem Austausche von Phenyl gegen Wasserstoff zwischen Rosanilin und Anilin beruht. Die Ausbeute an Diphenylharnstoff ist übrigens so bedeutend, daß die beschriebene Methode wohl die zweckmäßigste zur Darstellung dieses Körpers sein dürfte.

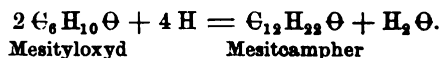
20. Über die Kondensationsprodukte des Acetons.

(Berlin: Zeitschr. f. Chemie 1865, 313.)

Unter Kondensation versteht man die Vereinigung mehrerer gleichartiger Moleküle mit oder ohne Austritt eines Teiles ihrer Bestandteile. Eine solche Vereinigung kann bei organischen Körpern zweierlei Art sein, entweder bleiben die kohlenstoffhaltigen Gruppen durch Zwischenlagerung anderer Elemente getrennt oder sie verbinden sich zu einer neuen mehr Atome Kohlenstoff enthaltenden Gruppe. Zu der ersteren Reihe von Erscheinungen gehört die Bildung der Polyalkohole und Säuren, zu der letzteren die Kondensationen des Terpentinöls und des Acetons.

Und diese letzteren bieten daher ein sehr wertvolles Mittel zur Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen dar, welches bisher nicht gebührend beachtet worden ist. Im folgenden werde ich einige Beobachtungen mitteilen, die ich über zwei Kondensationsprodukte des Acetons, über das Mesityloxyd und das Phoron, angestellt habe.

Die Eigenschaften des Mesityloxyds sind von Fittig richtig angegeben. Phosphorchlorid wirkt lebhaft darauf ein und gibt das Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$, eine stark nach Terpentinöl riechende, nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit, welche sich leicht verharzt. Alkoholische Kalilauge und Ätzkalk entziehen derselben Salzsäure und geben C_6H_9Cl unter Bildung sekundärer Produkte. Das Chlorür C_6H_9Cl siedet bei 130° und riecht ebenfalls nach Terpentinöl. Natriumamalgam wirkt sehr heftig auf mit Alkohol gemischtes Mesityloxyd und liefert ein pinakonartiges Produkt nach folgender Gleichung:



$$2\,C_6H_{10}O + 4\,H = C_{12}H_{22}O + H_2O.$$

Mesityloxyd Mesitcampher

Der Mesitcampher ist ein dickflüssiges, farbloses Öl, welches stark nach Campher riecht und sich mit Wasser zu einem flüssigen Hydrat verbindet. Beim Erhitzen zerfällt das Hydrat wie das Pinakonhydrat in Wasser und Campher. Mit Chlorzink erhält man daraus den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$, ein Homologes des Terpentinöls. Also Synthese eines Terpentinöls aus Aceton!

Der von Fittig als Phoron beschriebene Körper ist kein reines Produkt gewesen. Er führt an, daß er bei 208° siedet und sich an der Luft bräunt, reines Phoron siedet dagegen schon bei 196°, ist hellgelbgrün gefärbt, verändert sich nicht an der Luft und kristallisiert in zolllangen, dicken Prismen, welche bei etwa 20° schmelzen. Gegen Phosphorchlorid verhält sich Phoron ähnlich wie Mesityloxyd und Aceton. Natriumamalgam wirkt auf Phoron langsamer wie auf Mesityloxyd und liefert ein harzartiges Produkt. Mesityloxyd und Phoron verhalten sich daher ganz ähnlich wie Aceton. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt.

---

30. Über die Kondensationsprodukte des Acetons.

(Berlin; Lieb. Ann. **140**, 297 [1866].)

Die beiden einfachsten Kondensationsprodukte des Acetons, das Mesityloxyd und das Phoron, lassen sich leicht und in jeder Menge darstellen, indem man Aceton mit Salzsäuregas sättigt und 8 bis 14 Tage sich selbst überläßt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann ein schweres, bräunliches Öl ab, welches zum größten Teil aus Salzsäureverbindungen des Mesityloxyds und des Phorons besteht. Diese zersetzt man mit alkoholischer Kalilauge und scheidet durch Wasser-

zusatz das entstandene leichte Öl von bräunlicher Farbe ab. Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge muß man etwas vorsichtig verfahren, da ein Überschuß derselben bei längerem Stehen oder Erwärmen verändernd auf das Produkt einwirkt; man operiert daher am besten so, daß man die Kalilauge vorsichtig unter Umschütteln und Abkühlen zu dem Öle hinzusetzt, bis keine Erwärmung mehr stattfindet, dann mit Wasser fällt und das abgeschiedene Öl, wenn es chlorhaltig sein sollte, noch einmal auf dieselbe Weise behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit liefert bei der fraktionierten Destillation reichliche Mengen von Mesityloxyd und von Phoron, die bei 130 und 196° übergehen, und außerdem noch eine gewisse Menge höher siedender Kondensationsprodukte.

Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$.

Die Portion, welche bis 140° übergeht, wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Das Chlorcalcium darf nicht lange mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, da das Mesityloxyd sich damit verbindet. Man erhält so das Mesityloxyd als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 130° und von starkem Geruch nach Pfefferminze. Chlor liefert damit ein gelbliches Öl, welches ungefähr die Zusammensetzung $C_6H_8Cl_4O$ zeigte, aber nicht näher untersucht wurde, Fünffachchlorphosphor die Verbindung $C_6H_{10}Cl_2$. Zur Darstellung der letzteren fügt man Mesityloxyd vorsichtig zu Fünffachchlorphosphor, bis derselbe aufgelöst ist, erwärmt dann ein wenig und gießt die erhaltene Flüssigkeit in viel Wasser. Das Chlorid ist ein schweres Öl, das nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann, stark nach Terpentinöl riecht und an der Luft verharzt.

0,2433 g gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,417 CO_2 und 0,1358 H_2O.

Die Formel $C_6H_{10}Cl_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	47,05	46,7
H	6,53	6,2

Chlor und Brom wirken energisch auf das Chlorid ein und geben schwere Öle.

Von alkoholischer Kalilauge wird es leicht zersetzt unter Bildung verschiedenartiger Produkte; über Kali, Baryt oder Kalk destilliert, liefert es das Chlorür C_6H_9Cl. Dies ist eine leichtflüssige, farblose Flüssigkeit, welche bei 130° siedet und einen terpentinartigen Geruch besitzt.

0,2158 g gaben 0,4885 CO_2 und 0,1542 H_2O.

Die Formel C_6H_9Cl verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	61,8	61,74
H	7,73	7,94

Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors geht also bei dem Mesityloxyd ebenso von statten, wie beim Aceton, nur mit dem Unterschiede, daß die Verbindung $C_3H_6Cl_2$ leichter die eine Salzsäure verliert wie dies bei $C_6H_{10}Cl_2$ der Fall ist. Ich habe mich vergeblich bemüht, von C_6H_9Cl auch die zweite Salzsäure abzuspalten, wie dies bei C_3H_5Cl möglich ist. Es wurde zu diesem Zwecke C_6H_9Cl in Dampfform über erhitzten Kalk geleitet, da die Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge keine faßbaren Resultate liefern wollte. Es verdichtete sich auch wirklich eine sehr bewegliche, leichte Flüssigkeit, die nach Kohlenwasserstoffen roch, merkwürdigerweise aber ebensoviel Sauerstoff enthielt wie Mesityloxyd. Eine bei 70° übergegangene Portion gab 73,77 Proz. C und 11,68 Proz. H, eine bei 82° aufgefangene 74,8 Proz. C und 10,69 Proz. H, während Mesityloxyd 73,4 Proz. C und 10,2 Proz. H enthält. Aus diesen Zahlen kann man keinen Schluß ziehen, weil die Substanz jedenfalls nicht rein war; aber es ist auffallend, daß eine so sauerstoffreiche Verbindung einen so niedrigen Siedepunkt besitzt. Sollte es vielleicht der Äther des Acetonalkohols oder wenigstens eine ähnliche Verbindung sein?

Salpetersäure wirkt heftig auf Mesityloxyd und liefert ein gelbes Nitroharz und ein Öl, welches nach Salpetrigsäureäther riecht.

Von Natriumamalgam wird das Mesityloxyd wie das Aceton reduziert. Trägt man festes Amalgam nach und nach in Mesityloxyd, welches mit dem mehrfachen Volum Alkohol verdünnt ist, so findet die Einwirkung unter bedeutender Erwärmung statt, die allmählich nachläßt und zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden muß. Wenn die Reaktion beendet ist, so ist der pfefferminzartige Geruch ganz verschwunden und hat einem campherartigen Platz gemacht. Auf Wasserzusatz scheidet sich dann aus der Flüssigkeit ein farbloses, dickes Öl ab, welches leichter als Wasser ist und stark nach Campher riecht. Ich habe keine Analyse von demselben im rohen Zustande. Beim Erhitzen fängt es etwa bei 150° an sich zu zersetzen, es entweicht Wasser und es destilliert eine vollständig klare Flüssigkeit über, während das Thermometer fortwährend steigt. Bei 206° bleibt die Temperatur am längsten konstant, und es geht dabei eine vollständig farblose, nach Campher riechende Flüssigkeit über, deren Analyse folgende Zahlen ergeben hat:

I.	0,2637 g	gaben	0,7694 CO_2	und	0,2888 H_2O.
II.	0,2043 „	„	0,5931 CO_2	„	0,2215 H_2O.
III.	0,2053 „	„	0,5975 CO_2	„	0,2260 H_2O.

Die Formel $C_{12}H_{22}O$ verlangt:

	Berechnet	I	II	III
C	79,12	79,37	79,17	79,37
H	12,09	12,17	12,04	12,23

Die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O$ entspricht dem Äther des Mesitalkohols:



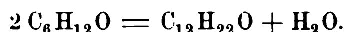
$C_6H_{10}O$ Mesityloxyd — $C_6H_{12}O$ Mesitalkohol — $\left.\begin{matrix}C_6H_{11}\\C_6H_{11}\end{matrix}\right\}O$, Mesitäther

dessen Entstehung aus dem Alkohol durch bloßes Erwärmen nichts Auffallendes hat, da Linnemann[1]) beim Benzhydrol (dem Alkohol des Benzacetons) genau das nämliche beobachtet hat. Ich halte daher die ursprüngliche Flüssigkeit für den Alkohol $C_6H_{12}O$, welcher dem Acetonalkohol entspricht, und beabsichtige diese Ansicht noch durch Einwirkung von Säuren darauf zu prüfen. Die Reaktion zerfällt dann in zwei Perioden: bei der Einwirkung von Natriumamalgam:



$$C_6H_{10}O + H_2 = C_6H_{12}O$$

und beim Erhitzen:



$$2\,C_6H_{12}O = C_{12}H_{22}O + H_2O.$$

Der Äther des Mesitalkohols ist eine farblose. bei 206° siedende Flüssigkeit, von starkem Geruch nach Campher. Beim Destillieren für sich und noch mehr in Berührung mit Kalk wird immer ein Teil zersetzt unter Bildung von höheren Kondensationsprodukten. Chlorzink wirkt energisch darauf ein, zerstört diese Substanz aber nicht ganz wie das Mesityloxyd, sondern liefert Kohlenwasserstoffe. Eine bei 170 bis 180° aufgefangene Portion derselben gab folgende Zahlen:

I. 0,3091 g gaben 0,9847 CO_2 und 0,3553 H_2O.
II. 0,2754 „ „ 0,8758 CO_2 „ 0,3170 H_2O.

	$C_{12}H_{20}$	$C_{12}H_{22}$	I	II
C	87,8	86,75	86,88	86,75
H	12,2	13,25	12,77	12,78

Der Siedepunkt stimmt etwa mit dem Gehalt an Kohlenstoff, da die Kohlenwasserstoffe der Terpentinölgruppe auch ungefähr bei dieser Temperatur sieden, und es wird daher die Formel $C_{12}H_{20}$ die wahrscheinlichste, welche durch direkten Wasserverlust sich vom Mesitäther ableitet:



$$C_{12}H_{22}O = C_{12}H_{20} + H_2O.$$

Es treten wie bei allen ähnlichen Zersetzungen neben diesem Kohlenwasserstoff auch noch andere auf, die aber nicht weiter verfolgt wurden.

Phoron. $C_9H_{14}O$.

Die Substanzen, welche man bisher als Phoron beschrieben hat, sind entweder unreine Produkte oder ganz andere Körper gewesen. Zur Darstellung des Phorons dient diejenige Portion des nach Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Öles, welche zwischen 180 und 205° übergeht. Die zwischen 140 und 160° überdestillierende, ziemlich beträchtliche Menge ist ein Gemisch von Mesityloxyd und

[1]) Lieb. Ann. 133, 1.

Phoron, welches nur sehr schwer getrennt werden kann. Über 205° gehen höhere Kondensationsprodukte als dickflüssige Öle über, die man mit dem Namen Xylitöl bezeichnet hat, und die wegen der schwierigen Reinigung nicht weiter verfolgt wurden. Zuletzt bleibt eine braune, pechartige Masse im Destillationsgefäß zurück. Die zwischen 180 und 205° übergehende Portion erstarrt in einem Kältegemisch zu einem gelben Kristallbrei. Das flüssig gebliebene wird abgegossen, die Kristalle noch einmal destilliert und das bei 196° etwa übergehende als reines Phoron aufgefangen. Das Phoron kristallisiert in sehr großen, oft mehrere Zoll langen, dicken Prismen, die sich beim langsamen Auskristallisieren zu großen, unregelmäßigen Massen vereinigen. Die Kristalle sind spröde, von gelblich-grüner Farbe und schmelzen bei 28° zu einer gelben Flüssigkeit. An der Luft ist es recht beständig und färbt sich auch nach längerer Aufbewahrung nicht braun. Der Geruch erinnert an Geranium, ist aber unangenehm und erzeugt bei manchen Personen mit der Zeit Kopfschmerz und Übelkeit.

0,2212 g gaben 0,6347 CO_2 und 0,209 H_2O.

Die Formel $C_9H_{14}O$ verlangt:

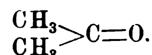
	Berechnet	Gefunden
C	78,26	78,25
H	10,15	10,49

Gegen Reagentien verhält sich das Phoron ähnlich wie das Mesityloxyd. Chlor und Brom liefern Substitutionsprodukte; Fünffachchlorphosphor gibt eine flüssige Masse, von der man mit Wasserdämpfen ein Öl abdestillieren kann, welches die Zusammensetzung des Chlorphoryls, $C_9H_{13}Cl$, besitzt und auch mit den bekannten Eigenschaften desselben übereinstimmt. Es wurden 18,8 Proz. Chlor gefunden, während 22,6 Proz. verlangt werden, eine Abweichung, die wohl von noch unzersetztem Phoron herrührt. Das Chlorphoryl gibt mit alkoholischer Kalilauge wieder Phoron; es wurde übrigens nicht genauer untersucht. — Salpetersäure gibt mit dem Phoron ein gelbes Nitroharz ähnlich dem, welches man mit diesem Reagens aus Aceton bekommt. Wahrscheinlich findet daher bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aceton zuerst eine Kondensation und nachher die Nitrierung statt. — Natriumamalgam reduziert das Phoron leicht, das Produkt ist aber ein Harz, und ich habe es deshalb nicht weiter verfolgt. — Chlorzink und wasserfreie Phosphorsäure zerstören beim Erwärmen das Phoron beinahe vollständig; es destilliert nur eine geringe Menge einer leicht flüchtigen Substanz über, die von Natrium zerstört wird und daher wahrscheinlich noch Sauerstoff enthält. Cumol habe ich nicht daraus erhalten können. — Zinkäthyl wirkt auf Mesityloxyd und Phoron wie auf das Aceton ein; es bilden sich höhere Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt, die mit dem Xylitöl übereinzustimmen scheinen.

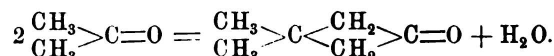
Theoretisches.

Für die Konstitution der Kondensationsprodukte des Acetons ist es bezeichnend, daß sich dieselben gegen Reagentien gerade so verhalten wie das Aceton selbst. Chlor wirkt substituierend auf sie ein, ohne sie zu verharzen oder zu kondensieren, Alkalien bewirken dagegen leicht eine Kondensation. Chlorphosphor ersetzt den Sauerstoff durch Chlor und gibt Bichloride, die Salzsäure abgeben können. Endlich wird das Mesityloxyd von Natriumamalgam in ähnlicher Weise wie das Aceton reduziert, und das Phoron scheint sich auch ebenso zu verhalten. Hierdurch wird es wahrscheinlich, daß das Mesityloxyd und das Phoron noch die Gruppe des Acetons enthalten, und unter dieser Annahme will ich versuchen, ein Bild von der Konstitution dieser Körper zu entwerfen.

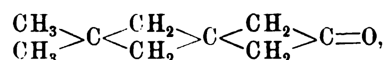
Im Aceton ist ein Kohlenstoffatom, welches ich das mittlere nennen will, einerseits mit 1 At. Sauerstoff, andererseits mit 2 At. Methyl verbunden:



Tritt nun ein zweites Molekül unter Wasseraustritt hinzu, so können die zwei Methyl desselben je einen Wasserstoff verlieren und mit den so freigewordenen beiden Affinitäten an die Stelle des Sauerstoffs im ersten Molekül treten, welcher mit dem Wasserstoff als Wasser austritt:



Dieses wäre das Mesityloxyd, und man sieht, daß rechts die Acetongruppe noch vollständig erhalten ist. Bei der Bildung des Phorons würde sich dasselbe wiederholen, und man könnte diese Substanz folgendermaßen formulieren:

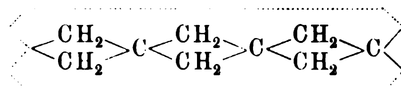


und dieses Bildungsgesetz gestattet offenbar alle möglichen höheren Kondensationsprodukte, welche wahrscheinlich im Xylitöl enthalten sind, darzustellen.

Denkt man sich, daß die beiden Methylgruppen des Phorons auf der linken Seite der Formel unter Wasserstoffverlust an die Stelle des Sauerstoffs im eigenen Molekül treten, so bekommt man Mesitylen nach der Gleichung:



welches man also durch folgende Formel darstellen könnte:



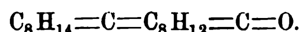
in welcher die punktierten Linien die neue Schließung andeuten sollen. Danach wäre also das Mesitylen eine in sich geschlossene Kette, welche wieder aus drei kleineren geschlossenen Ketten besteht.

Diese Ansicht erklärt vollständig den Umstand, daß dieser Kohlenwasserstoff Substitutionsprodukte erzeugt wie eine aromatische Substanz, beim Behandeln mit Chromsäure dagegen nach Fittigs Beobachtung vollständig zu Essigsäure gespalten wird, indem die drei Kreise gesprengt werden und jeder einzelne wie das Aceton bei der Oxydation Essigsäure liefert. Bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Phoron ist bis jetzt nicht die Bildung von Mesitylen beobachtet worden, während dieses doch leicht aus dem Aceton erhalten werden kann. Es muß also unter diesen Umständen der Wasseraustritt in anderer Weise stattfinden. Wahrscheinlich wirken 2 Mol. Phoron aufeinander ein und geben ein Kondensationsprodukt mit 18 At. Kohlenstoff, welches der Reihe des Phorons selber angehört. Bezeichnet man das Phoron durch die abgekürzte Formel:



$$C_8H_{14}{=}C{=}O,$$

so läßt sich die so entstehende Substanz folgendermaßen ausdrücken:



$$C_8H_{14}{=}C{=}C_8H_{12}{=}C{=}O.$$

In bezug auf die Verbindung der Kohlenstoffatome untereinander sind diese Verbindungen merkwürdig, weil sie ein Atom Kohlenstoff mit vier anderen Atomen Kohlenstoff verbunden enthalten, und wenn man als Charakteristik der fetten Gruppe festhält, daß ein Atom immer nur mit einer Affinität mit einem anderen Atom Kohlenstoff verbunden sein darf, so erhält man vier Klassen von Verbindungsarten des Kohlenstoffs in derselben:

Primäre,	1 Atom	Kohlenstoff mit	1	verbunden	Normale Fettkörper.
Sekundäre,	„	„ „	2	„	
Tertiäre,	„	„ „	3	„	Isobuttersäure usw.
Quaternäre,	„	„ „	4	„	Kondensationsprodukte des Acetons.

In bezug auf das Auftreten von geschlossenen Ketten bei Abkömmlingen des Acetons ist endlich bemerkenswert, daß das Benzol und das Naphtalin, welche eine einfache und eine doppeltgeschlossene Kette enthalten, gerade wie das Aceton Produkte der trockenen Destillation sind.

Nachschrift. Fittigs wichtige Entdeckung von der Bildung einer dreibasischen Säure bei Oxydation des Mesitylens[1]) macht es wahrscheinlich, daß diesem Körper eine andere Konstitution zukommt als ich oben angenommen habe. Gestützt auf die frühere Angabe dieses Chemikers, daß sich bei Oxydation desselben im wesentlichen nur Essigsäure bildete, hatte ich geglaubt, daß bei der Bildung des Mesitylens

[1]) Zeitschrift von Beilstein und Fittig, Bd. II, Septemberheft, S. 518.

aus dem Aceton beide Methyle des letzteren je einen Wasserstoff verlören; so ist es aber wahrscheinlicher, daß das eine Methyl zwei Wasserstoff verliert, während das andere unberührt bleibt. Denkt man sich in dieser Weise drei Acetone zu einer in sich geschlossenen Kette vereinigt, so bekommt man ein Benzol, in welches drei Methyle symmetrisch eingefügt sind, also eine Art von Cumol.

Wenn sich dieses bestätigt, so bleibt zu untersuchen, ob das Phoron und das Mesityloxyd ebenfalls diese Art von Kondensation, oder die oben auseinandergesetzte, erleiden. Wenn das erstere der Fall ist, so stellt das Phoron eine aufgelöste, methylhaltige Benzolkette dar, die auf der einen Seite in Kohlenoxyd, auf der anderen in Methyl endet.

---

35. Über Kondensation und Polymerie.

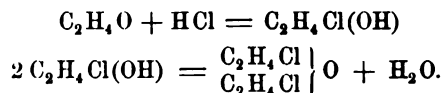
(Berlin; Lieb. Ann., Suppl. 5, 79 [1867].)

Vorläufige Mitteilung.

Das einzige Kondensationsprodukt des Aldehyds, welches bis jetzt als solches bekannt war, das Aldehydharz, entspricht seinem Verhalten nach den pechartigen Substanzen, die sich neben Mesityloxyd und Phoron bei der Kondensation des Acetons bilden, und die offenbar durch Verschmelzung sehr vieler Moleküle entstanden sind. Die Ähnlichkeit in der Konstitution des Aldehyds und des Acetons veranlaßte mich, nach den einfacheren Kondensationsprodukten des Aldehyds zu suchen, und es gelang auch, ein solches auf demselben Wege zu erlangen, der bei dem Aceton zu diesem Zwecke von mir eingeschlagen worden ist (Lieb. Ann. **140**, 297).

Sättigt man stark abgekühlten Aldehyd mit Salzsäuregas, so wird dies anfangs ohne Veränderung absorbiert; bald teilt sich die Flüssigkeit aber in zwei Schichten, in wässerige Salzsäure und Äthylidenoxychlorür. Im Äthylidenoxychlorür, $C_4H_8Cl_2O$, sind die beiden Aldehydmoleküle offenbar durch den Sauerstoff miteinander verbunden, da diese Substanz mit Wasser wieder in Salzsäure und Aldehyd zerfällt. Bei ihrer Bildung addiert sich erst Salzsäure und gibt gechlorten Alkohol, der dann unter Wasseraustritt eine Art gechlorten Äthers liefert:

$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4Cl(OH)$$



$$2\,C_2H_4Cl(OH) = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

Dieser mit dem durch Substitution erhaltenen gechlorten Äther isomere Körper verwandelt sich unter dem Einfluß der Salzsäure rasch weiter. Die Flüssigkeit über der Salzsäure, wie sie durch Einleiten von

HCl in Aldehyd erhalten worden, bräunt sich rasch, wird immer dickflüssiger und verharzt nach etwa 14 Tagen gänzlich. Dies ist ein Vorgang, der ganz dem Verhalten des Acetons entspricht, und da bei dem letzteren eine wahre Kondensation, d. h. Verbindung der Moleküle durch Kohlenstoff eintritt, so wurde dieser Vorgang auch beim Aldehyde wahrscheinlich. Um nun Verbindungen von Aldehydmolekülen, die wie im Äthylidenoxychlorür durch Sauerstoff zusammengehalten werden, nicht mit Kondensationsprodukten zu verwechseln, wurde die aufschwimmende Flüssigkeit nach zwei Tagen mit PCl_5 behandelt und in der Tat ein konstant bei 150 bis 160° siedendes sauerstofffreies Produkt erhalten. Diese nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}Cl_4$, entspricht also der Sauerstoffverbindung $C_6H_{10}O_2$, die durch Austritt von H_2O aus drei Aldehyden entsteht:

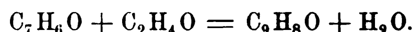


$$3\,C_2H_4O - H_2O = C_6H_{10}O_2.$$

Der Aldehyd zeigt also auch eine wahre Kondensation, wenn auch nach anderen Gesetzen wie das Aceton, da bei diesem 3 Mol. entweder zwei oder drei Wasser verlieren, um Phoron oder Mesitylen zu geben. Vielleicht gelingt es aber auch, beim Aldehyd die Wasserentziehung noch weiter zu treiben, oder dem chlorhaltigen Produkte HCl zu entziehen, was auf eins herauskommt.

Ein ähnlicher Körper ist offenbar auch die Substanz, welche Lieben durch Erhitzen von Aldehyd mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Kali erhalten hat. Er betrachtete dieselbe als den Äther des Aldehyds $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$, aber mit Unrecht, da die Eigenschaften mit dieser Zusammensetzung gar nicht übereinstimmen. Zunächst würde ein solcher Äther wahrscheinlich sehr flüchtig sein, dann müßte er durch Reduktion mit Natriumamalgam gewöhnlichen Äther geben; das ist aber nicht der Fall, selbst in saurer Lösung verharzt er zum Teil und gibt außerdem ein Öl, das täuschend nach Pumpernickel riecht. Also ein Verhalten, wie es die Kondensationsprodukte des Acetons zeigen. Ferner verharzt die Substanz mit Chlorphosphor und liefert mit Kali Aldehydharz. Wie man sieht, spricht alles dafür, daß im Liebenschen Äther ebenfalls der Kohlenstoff die Moleküle zusammenhält; auf welche Weise das geschieht, ist noch nicht zu entscheiden und auch schwer zu untersuchen. da diese Substanzen außerordentlich veränderlich sind; indessen kennt man doch eine solche Kondensation des Aldehyds, deren Natur ganz unzweifelhaft ist, nämlich die Bildung der Zimtsäure.

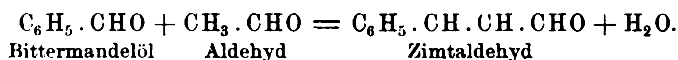
Chiozza (Lieb. Ann. 97, 350) leitete durch ein Gemenge von Aldehyd und Bittermandelöl Salzsäuregas und bekam den Aldehyd der Zimtsäure:



$$C_7H_6O + C_2H_4O = C_9H_8O + H_2O.$$

Zwei Aldehyde geben also ein Wasser ab und liefern einen neuen Aldehyd, gerade wie zwei Acetone ein Wasser abgeben, um ein neues

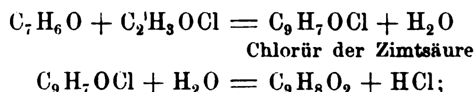
Aceton, das Mesityloxyd, zu bilden. Dieser Vorgang kann kaum anders stattfinden, als wie ich es in der Nachschrift meiner Notiz über die Kondensationsprodukte des Acetons (Lieb. Ann. **140**, 297) für die Bildung des Mesitylens auseinandergesetzt habe, so nämlich, daß der Sauerstoff des Bittermandelöls mit zwei Wasserstoff des Methyls im Aldehyd Wasser bildet und die dadurch freigewordenen Affinitäten des Kohlenstoffs sich miteinander verbinden:



$$C_6H_5.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5.CH.CH.CHO + H_2O.$$

Bittermandelöl — Aldehyd — Zimtaldehyd

So wird auch die Bildung der Zimtsäure aus Bittermandelöl und Chloracetyl erklärlich; Chloracetyl ist ja nichts anderes als Aldehyd, in dem der isoliert stehende Wasserstoff durch Cl ersetzt ist. Demnach würde die Reaktion in zwei Perioden vor sich gehen:



$$C_7H_6O + C_2H_3OCl = C_9H_7OCl + H_2O$$

Chlorür der Zimtsäure

$$C_9H_7OCl + H_2O = C_9H_8O_2 + HCl;$$

zuerst greift der Sauerstoff in das Methyl des Chloracetyls hinein, gibt Wasser und es entsteht das Chlorür der Zimtsäure, und dieses zersetzt sich erst hinterher mit dem Wasser, um Zimtsäure zu bilden.

Um für diese Ansicht noch einen weiteren Beweis beizubringen, habe ich ein Gemenge von Bittermandelöl und Aceton mit wasserentziehenden Mitteln, Salzsäure, Schwefelsäure, Kali, behandelt. Die Kondensation erfolgt außerordentlich schnell, schon nach wenigen Minuten, und nach einiger Zeit verharzt die ganze Masse. Das Endprodukt ist ein gelbes Harz, das in Äther löslich ist und durch Alkohol daraus als gelbes Pulver gefällt wird, welches schwach nach Rhabarber riecht. Die Analyse gab keine verständlichen Zahlen, daher ist die Substanz wahrscheinlich ein Gemenge. Zuerst bildet sich aber ein öliger, unzersetzt flüchtiger Körper, der einen an Cumarin erinnernden Geruch besitzt, und der höchst wahrscheinlich das Methylaceton der Zimtsäure ist:



$$C_7H_6O + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH.CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

Das Verhalten des Bittermandelöls macht also das Kondensationsgesetz, wonach das Kohlenoxyd in ein Methyl hineingreift und mit zwei Affinitäten zwei Kohlenstoffatome in Verbindung gesetzt werden, wenigstens für eine Anzahl von Fällen in hohem Grade wahrscheinlich, und erlaubt diese Ansicht auch auf das Mesityloxyd und das Phoron auszudehnen, welche, wie ich a. a. O. schon angedeutet habe, dann als methylhaltige, geöffnete Benzolketten zu betrachten sind.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der der Aldehyd und das Aceton den Wasserstoff ihres Methyls verlieren, während diese Gruppe sowohl in den Kohlenwasserstoffen als auch in der Essigsäure eine so große Beständigkeit gegen die meisten Reagentien zeigt. Die Schwefel-

säure wirkt zwar ähnlich auf diese Körper ein, indem die Bildung der Sulfoessigsäure unter Austritt von Wasser ja auch so stattfindet, daß das Methyl angegriffen wird, und der Schwefel sich an den Kohlenstoff der Essigsäure anlagert (wie es bei der Bildung der Zimtsäure der Kohlenstoff selber tut); aber doch scheinen die Wasserstoffatome im Methyl der Essigsäure weit fester gebunden wie die im Methyl des Aldehyds oder des Acetons. Betrachtet man die Reihe: Äthylwasserstoff, Alkohol, Aldehyd, Essigsäure, so kann man sich nicht des Gedankens erwehren, daß das verschiedene Verhalten des einen Methyls in diesen Körpern nicht bloß auf der Gegenwart des Sauerstoffs in dem anderen Methyle beruht. Wenn dies der Fall wäre, so müßte die Festigkeit, mit der die Wasserstoffatome an den Kohlenstoff gebunden sind, von einem Gliede zum anderen entweder zu- oder abnehmen; in der Tat nimmt sie aber vom Kohlenwasserstoff zum Alkohol und von diesem zum Aldehyd ab, um vom Aldehyd zur Essigsäure wieder bedeutend zu wachsen. Der Grund dieser Erscheinung scheint in dem Einflusse zu liegen, welchen die verschiedene Gruppierung der Atome auf ihre gegenseitige Anziehung ausübt, ein Einfluß, der sich besonders deutlich herausstellt, wenn man das Verhalten des Aldehyds mit dem des Acetons vergleicht. Man hat öfters dem Aldehyd eine andere Konstitution wie dem Aceton zuschreiben wollen und ersteren als Alkohol, $C_2H_3(OH)$, betrachtet; das scheint mir aber wegen der Ähnlichkeit der Reaktionen ganz unzulässig, man muß dann auch das Aceton als Alkohol, $C_3H_5(OH)$, ansehen. Indessen sprechen die Bildung des Chlorbenzoyls aus Bittermandelöl und Chlor, die Entstehung des Acetons aus Chloracetyl und Zinkmethyl und viele andere Reactionen für die Formeln:



$$CO\begin{cases}H\\CH_3\end{cases} \quad \text{und} \quad CO\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}.$$

Mag die eine oder die andere Ansicht richtig sein, so scheint die Ähnlichkeit im Verhalten des Methyls im Aldehyd und Aceton auf der übereinstimmenden Konstitution des damit verbundenen sauerstoffhaltigen Teiles zu beruhen.

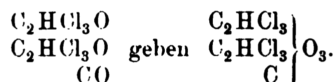
Was die Frage betrifft, ob der Eintritt des Sauerstoffs in das Molekül die Festigkeit, mit der der Wasserstoff am Kohlenstoff sitzt, vergrößert oder vermindert, so muß man zwei Fälle unterscheiden, nämlich ob der Wasserstoff mit demselben Kohlenstoff wie der Sauerstoff oder mit einem anderen verbunden ist. Der Wasserstoff, welcher im Alkohol mit dem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoff zusammenhängt, ist offenbar durch den Eintritt des Sauerstoffs in den Kohlenwasserstoff gelockert worden, denn er wird durch weitere Oxydation außerordentlich leicht entfernt, und ebenso ist der im Aldehyd mit CO verbundene Wasserstoff durch Sauerstoff sehr leicht oxydierbar. Daraus folgt, daß die Anziehung des Sauerstoffs auf den Wasserstoff im umgekehrten Sinne erfolgt, wie die des Kohlenstoffs; denn offenbar wird derjenige Wasserstoff von einem hinzutretenden Atom am leichtesten

angegriffen, welcher im Molekül am losesten gebunden ist. Dasselbe Verhalten zeigt sich bei der Einwirkung des Chlors auf das Chloräthyl: das Chlor geht gerade an denjenigen Kohlenstoff, der schon mit Chlor verbunden ist, um das dem Aldehyd entsprechende $C_2H_4Cl_2$ zu bilden. Diese Tatsachen stehen im Widerspruch mit der Ansicht, welche Kekulé (Lieb. Ann. 137, 174) über diese Frage ausgesprochen hat. Derselbe sagt: „Ist ein bestimmter Ort innerhalb eines Moleküls von Brom eingenommen, so sind dadurch alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden anderen Atome in bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretende Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen, weil dort die Summe der noch wirksamen Anziehungen eine möglichst große ist." Eine solche spezifische Bromanziehung ist schwer zu denken, und es ist wahrscheinlicher, daß die Anziehung, welche auf ein Wasserstoffatom ausgeübt wird, die Resultante der Anziehungen aller anderen Atome ist. Je nachdem die Wirkung des eintretenden Bromatoms in demselben Sinne vor sich geht, wie die Resultante der vorhandenen Anziehungskräfte, oder im entgegengesetzten, wird auch das Wasserstoffatom dadurch entweder befestigt oder gelockert werden. So sehen wir z. B. im Chloräthyl, daß der mit CCl verbundene Wasserstoff gelockert worden und leichter angegriffen wird, wie der des unversehrten Methyls. Es ist dies auch leicht erklärlich, wenn wir uns ein Kohlenstoffatom vorstellen, das mit Wasserstoff verbunden ist, und nun an die Stelle eines Atomes Wasserstoff Chlor einführen. Dies Element zieht den Wasserstoff stärker an, wie der Wasserstoff sich selber; es wird also der noch vorhandene Wasserstoff stärker vom Kohlenstoff fortgezogen werden, als vorher, und wird deshalb der Einwirkung eines zweiten Chloratoms um so leichter unterliegen. Daß das Entscheidende über die Art der Einwirkung nicht in der Stabilität der zu bildenden Substanz, sondern in dem Grade der Labilität der einzelnen Atome zu suchen ist, sieht man aus der Leichtigkeit, mit der aus dem Alkohol Aldehyd entsteht und nicht das viel beständigere Glycol. Wie sich bei dem Eintritt eines Chlor- oder Sauerstoffatoms in das Molekül die Anziehung eines Wasserstoffatoms ändert, welches mit einem anderen Atom Kohlenstoff verbunden ist, läßt sich noch nicht übersehen, und es ist leicht möglich, daß in dem von Kekulé besprochenen Beispiel vom Brombenzol die dem Brom zunächstliegenden Wasserstoffe fester gebunden sind als im Benzol, wenn die Anziehung des Broms auf den benachbarten Wasserstoff eine Komponente in der Richtung der auf das Wasserstoffatom wirkenden Resultante besitzt.

Von den oben besprochenen Kondensationsprodukten unterscheiden sich die polymeren Modifikationen der Aldehyde dadurch, daß in ihnen nicht der Kohlenstoff, sondern der Sauerstoff oder ein anderes Element,

welches diesen vertreten hat, die einzelnen Moleküle vereinigt. Der Vorgang, welcher z. B. bei der Verdoppelung des Aldehyds stattfindet, wird am leichtesten klar, wenn man sich daran erinnert, daß der Aldehyd als das Anhydrid des Dioxyäthylwasserstoffs angesehen werden kann, indem das Acetal zu dieser hypothetischen Verbindung in derselben Beziehung steht wie die Äther der Kohlensäure zu den entsprechenden Hydraten. Tritt nun aus dem Hydrat $CH_3.CH(HO)_2$ Wasser aus, so bekommt man Aldehyd $CH_3.CHO$; findet der Wasseraustritt aber so statt, daß je ein HO mit einem HO aus einem zweiten Molekül ein Wasser bildet, so werden dadurch 2 Mol. zweimal durch Sauerstoff miteinander verbunden und man bekommt einen Körper, der die verdoppelte Formel des Aldehydes besitzt: $\left.\begin{matrix}CH_3.CH\\CH_3.CH\end{matrix}\right\}O\Big\}O$. Betrachtet man in derselben Weise die Bildung des Ameisenaldehydes aus dem Holzgeist, so würde zuerst das Dioxygrubengas, $CH_2(HO)_2$, entstehen, und dies müßte dann ebenfalls Wasser abgeben, um den Aldehyd zu bilden. In diesem Falle scheint die Reaktion aber immer in der anderen Weise vor sich zu gehen, es treten zwei Moleküle zusammen und geben den verdoppelten Aldehyd der Ameisensäure, das Dimethylenoxyd: $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O\Big\}O$. Die entsprechenden Schwefelverbindungen zeigen bekanntlich dieselbe Verdoppelung, z. B. das Reduktionsprodukt des Schwefelkohlenstoffs: $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}S\Big\}S$. Das Bittermandelöl verdoppelt sich bei der Behandlung mit Cyankalium ebenfalls, und man könnte vermuten, daß das so erhaltene Benzoin auch die polymere Modifikation $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH\\C_6H_5.CH\end{matrix}\right\}O\Big\}O$ wäre, wenigstens spricht das Zerfallen des Benzoins in Bittermandelöl bei hoher Temperatur für diese Ansicht.

Das Chloral ist der dreifach-gechlorte Aldehyd; es verbindet sich mit Wasser zu Chloralhydrat, welches dem oben angenommenen Aldehydhydrat entspricht: $CCl_3.CH(HO)_2$. Das Chloralid ist eine gemischte dreifach-polymere Verbindung von 2 Mol. Chloral und einem Kohlenoxyd, welches letztere bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral entsteht:



$$\begin{matrix}C_2HCl_3O\\C_2HCl_3O\\CO\end{matrix} \quad \text{geben} \quad \left.\begin{matrix}C_2HCl_3\\C_2HCl_3\\C\end{matrix}\right\}O_3.$$

Man kann sich diese Verdreifachung so vorstellen, daß die Sauerstoffatome kettenförmig ein Molekül immer an das andere heften. Die porzellanartige Modifikation des Chlorals ist wahrscheinlich eine noch kompliziertere Anhäufung von Molekülen, die in derselben Weise durch Sauerstoff verbunden sind.

Am zahlreichsten und mannigfaltigsten sind die Polymerien bei den Stickstoffverbindungen, wie es bei der mehrwertigen Natur dieses Ele-

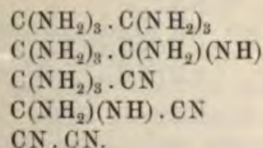
mentes auch nicht auffallend ist. Die Theorie der Stickstoffpolymerie läßt sich übrigens ganz in derselben Weise entwickeln, wie die der Sauerstoffpolymerie. Dem unbekannten Hydrat der Kohlensäure $C(HO)_4$ entspricht das unbekannte Amid $C(NH_2)_4$. Bei der von Hofmann untersuchten Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin bildet sich nicht dieser Körper, sondern das um NH_3 ärmere Guanidin. Das Guanidin steht also zu dem vierfachen Amid in demselben Verhältnis wie die Kohlensäure in den Salzen zu der Kohlensäure in dem Bassetschen Äther, das eine ist ein Anhydrid, das andere schlage ich vor Anamid zu nennen. Verliert das Guanidin noch ein Ammoniak, so muß es Cyanamid geben, entsprechend dem gewöhnlichen Kohlensäureanhydrid:

Tetraamid	$C(NH_2)_4$	$C(HO)_4$	Bassets Hydrat
Guanidin	$C(NH_2)_2(NH)$	$C(HO)_2O$	Hydrat der Salze
Cyanamid	$\left\{\begin{matrix} C(NH)_2 \\ CN(NH_2) \end{matrix}\right.$	CO_2	Kohlensäure.

In derselben Weise kann man das freie Cyan mit der Oxalsäure vergleichen, wenn man diese als das zweite Anhydrid des Hydrates $C_2(HO)_6$ ansieht.

Hexaamido-äthylwasserstoff	$C_2(NH_2)_6$	$C_2(HO)_6$	Hexaoxyäthylwasserstoff
	$C_2(NH_2)_4NH$	$C_2(HO)_4O$	
	$C_2(NH_2)_2(NH)_2$	$C_2(HO)_2O_2$	Oxalsäure
	$C_2(NH)_2(NH)N$		
Cyan	C_2N_2.		

Man sieht, wie viel einfacher die Reihe der Oxalsäure ist. Die Stickstoffreihe wird noch um ein Glied reicher, wenn man die Ammoniake in anderer Reihenfolge austreten läßt und z. B. das eine Kohlenstoffatom in Cyan verwandelt, während das andere noch unangegriffen bleibt, also in folgender Weise:



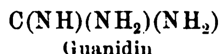
$$C(NH_2)_3 . C(NH_2)_3$$
$$C(NH_2)_3 . C(NH_2)(NH)$$
$$C(NH_2)_3 . CN$$
$$C(NH_2)(NH) . CN$$
$$CN . CN.$$

Der Mechanismus bei dem Übergange der Hydrate der Kohlensäure in die Anhydride besteht darin, daß eine HO-Gruppe einer anderen an demselben Kohlenstoff befindlichen ein Wasserstoffatom entzieht, um als Wasser auszutreten, während der so von Wasserstoff befreite Sauerstoff sich ganz an den Kohlenstoff anlagert und die Gruppe CO bildet. Bei den Amidoderivaten geht dieser Prozeß wegen der dreiwertigen Natur des Stickstoffs in zwei Absätzen vor sich: zuerst entzieht ein NH_2 einem anderen an demselben Kohlenstoff be-

findlichen einen Wasserstoff, um Ammoniak zu bilden, und es entsteht die Imidogruppe NH, welche sich mit zwei Affinitäten an den Kohlenstoff anlagert; ist dann noch eine Amidogruppe an demselben Kohlenstoff vorhanden, wie es z. B. bei dem freien Cyan der Fall ist, so entzieht diese der Imidogruppe den letzten Wasserstoff, es entweicht Ammoniak und der zurückbleibende Stickstoff legt sich ganz an den Kohlenstoff an, um Cyan zu bilden.

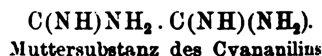
Der Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung scheint mir darin zu liegen, daß die Anamide, wie z. B. die Cyanverbindungen, Ammoniak aufnehmen, gerade wie die Anhydride Wasser binden.

Kohlensäure nimmt Kalihydrat oder Alkohol auf und gibt ein Salz oder einen Äther; so verbindet sich auch das der Kohlensäure entsprechende Cyanamid mit Anilin bei der Bildung des Melanilins. Chlorcyan gibt nämlich mit Anilin zuerst phenylhaltiges Cyanamid und dieses verbindet sich zugleich mit einem zweiten Anilin und gibt zweifach-phenyliertes Guanidin. Ferner vereinigen sich nach Strecker Cyanamid und Glycocoll direkt zu Glycocyamin; Glycocoll ist ein Ammoniak, in welchem die Essigsäure steckt, das Glycocyamin ist also ein Guanidin. Endlich nimmt das freie Cyan zwei Anilin auf und bildet Cyananilin, eine Verbindung, die zum Guanidin in derselben Beziehung steht wie die Oxalsäure zur Kohlensäure:



$C(NH)(NH_2)(NH_2)$

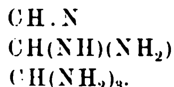
Guanidin



$C(NH)NH_2 . C(NH)(NH_2)$.

Muttersubstanz des Cyananilins

Denn wie man die Oxalsäure von der Kohlensäure ableiten kann, indem man sich aus $2\,CO(HO)_2$ $2\,(HO)$ wegdenkt und die Reste miteinander verbindet, so braucht man im Guanidin nur NH_2 fortzunehmen und dann zwei solche Reste miteinander zu verbinden, um Cyananilin zu erhalten. Ähnlicher Natur sind offenbar die Basen, welche man verschiedentlich durch Einwirkung von Blausäure auf Basen erhalten hat, indem die Blausäure bis zu einem Triamidoderivat, dem Amidoform, durch Eintritt von zwei Ammoniak aufgelöst werden kann:



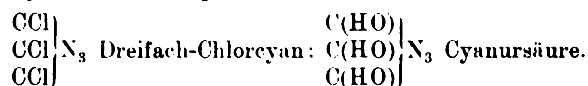
$CH . N$
$CH(NH)(NH_2)$
$CH(NH_2)_3$.

Außer den beiden besprochenen Fällen, wo 4 oder $3\,NH_2$ mit einem Kohlenstoff verbunden sind, können auch nur 2 oder $1\,NH_2$ damit in Verbindung stehen. $2\,NH_2$ können nur einmal NH_3 verlieren und lassen die zweiwertige Imidogruppe zurück; $1\,NH_2$ kann natürlich kein Ammoniak abgeben, ohne in irgend eine andere Gruppe einzugreifen. Denken wir uns nun irgend einen Kohlenwasserstoff und darin einen, mehrere oder alle Wasserstoffatome durch NH_2 ersetzt, so können wir durch Austritt von NH_3 aus solchen NH_2-Gruppen, die an einem Kohlenstoffatome sitzen, alle Verbindungen erzeugen, die den Alkoholen, Aldehyden, Acetonen und Säuren in der Sauerstoff-

reihe entsprechen. Der Carboxylgruppe CO.OH entspricht die Cyangruppe, dem CO im Aldehyd und Aceton die Gruppe C(NH) und dem HO die Gruppe NH_2.

Wenn wir diejenigen Stickstoffderivate der Kohlenwasserstoffe beiseite lassen, in denen Stickstoffatome untereinander oder mit anderweitigen Elementen, wie Sauerstoff z. B., verbunden sind, so bleibt uns nur noch eine Klasse zu besprechen übrig, die nämlich, welche Stickstoffatome in Verbindung mit zwei oder mehr verschiedenen Kohlenstoffatomen enthält. Die entsprechende Sauerstoffreihe umfaßt die Ätherarten, die Anhydride und die polymeren Modifikationen. Die den Ätherarten und Anhydriden entsprechenden Stickstoffverbindungen sind die verschiedenen substituierten Ammoniake, deren Theorie durch Hofmanns Untersuchungen wohl als abgeschlossen betrachtet werden kann. Die polymeren Modifikationen und die sich daran schließenden Substanzen, wie die Mellonkörper, sind außerordentlich zahlreich, und ich muß mich an dieser Stelle nur auf einige Andeutungen beschränken. Die Bildung polymerer Substanzen kann natürlich nur durch mehrwertige Elemente oder Gruppen erfolgen, es kann daher auch nur das Atom Stickstoff und die Imidogruppe, nicht aber die Amidogruppe polymerisierend auftreten (wenn man nur drei Wertigkeiten des Stickstoffs berücksichtigt). Je nachdem die zweiwertige NH-Gruppe oder das dreiwertige N-Atom mit Kohlenstoff verbunden ist, wird daher auch eine Verdoppelung oder Verdreifachung wahrscheinlicher sein. Man kann das Cyanamid z. B. entweder als Cyanamid oder als Biimid des Kohlenstoffs betrachten: $CN(NH_2)$ oder $C(NH)_2$. Letzteres kann sich sehr einfach verdoppeln, indem die zweiwertigen Imidogruppen immer zwei Kohlenstoffatome verbinden: $\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}(NH)_4$ oder $\left.\begin{matrix}C(NH)\\C(NH)\end{matrix}\right\}(NH)_2$. Das so gebildete Dicyanamid, die Muttersubstanz der Harnsäure, nimmt dann ein Wasser auf und gibt das dem Allantoin entsprechende Dicyandiamidin von Strecker: $\left.\begin{matrix}CO\\C(NH_2)_2\end{matrix}\right\}(NH)_2$.

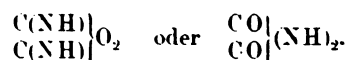
Bei höherer Temperatur verhält sich das Cyanamid wie ein Cyanderivat: in drei Molekülen lagern sich die in Cyanform vorhandenen drei Stickstoffatome so um, daß jedes mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen in Verbindung tritt: $\left.\begin{matrix}C(NH_2)\\C(NH_2)\\C(NH_2)\end{matrix}\right\}N_3$ = Melamin. Hierdurch ist auch erklärlich, weshalb das Chlorcyan keine beständige Verdoppelung, wohl aber eine sehr beständige Verdreifachung zeigt, welche dem Melamin und der Cyanursäure entspricht:



$$\left.\begin{matrix}CCl\\CCl\\CCl\end{matrix}\right\}N_3 \text{ Dreifach-Chlorcyan}: \quad \left.\begin{matrix}C(HO)\\C(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}N_3 \text{ Cyanursäure.}$$

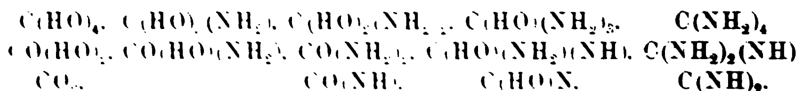
Daß die Cyanursäure wirklich so konstituiert ist, scheint mit

Sicherheit aus der Bildung von Triäthylguanidin zu folgen, welche Hofmann bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyanursäureäther beobachtet hat (Jahresbericht f. 1861, S. 515). Nach obiger Formel sind mit einem Kohlenstoffatom drei Stickstoffatome verbunden; werden nun die zwei anderen Kohlenstoffatome fortgenommen, so bleiben diese zusammen und erhalten den nötigen Wasserstoff durch Bildung von Kohlensäure. Die Cyansäure kann sich wie das Cyanamid nicht allein verdreifachen, sondern auch verdoppeln, wenigstens gibt Poensgen die Existenz einer Dicyansäure an. Dies ist auch möglich, wenn man der Cyansäure nicht die Formel CN(HO), sondern CO(NH) gibt. In letzterer sind zwei zweiwertige Gruppen, der Sauerstoff und das NH, und beide könnten zu einer Verdoppelung Veranlassung geben:



$$\left.\begin{matrix}C(NH)\\C(NH)\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}(NH)_2.$$

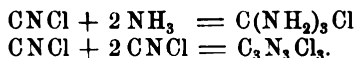
Was die in letzter Zeit so viel besprochene Konstitution des Harnstoffs betrifft, so ergibt sich aus dem Obigen folgendes. Nimmt man die Formel CO(NH) für die Cyansäure an, so kann die Imidogruppe Veranlassung geben zu der Aufnahme von Ammoniak, indem sie selbst sowie das eintretende Ammoniak in NH_2 verwandelt wird, und man erhält so das Carbamid $CO(NH_2)_2$. Geht man von der Formel CN(HO) aus, so kann die Cyangruppe ebenfalls Ammoniak aufnehmen, dann wird der eine Stickstoff aber in NH und der andere in NH_2 verwandelt und der Harnstoff wäre dann: $C(NH)(NH_2)(OH)$, worin das OH mit dem Kohlenstoff in Verbindung ist. Wenn diese letztere Ansicht richtig ist, so müßte der Harnstoff imstande sein, noch ein Ammoniak in irgend einer Form aufzunehmen, um ein Derivat der Verbindung: $C(NH_2)_3(OH)$ zu geben. Dabei will ich daran erinnern, daß ich durch Erhitzen von Harnstoff mit Anilin das indifferente Phenylcarbamid erhalten habe, was also für die Carbamidformel des Harnstoffes spricht. Außerdem müßte der aus Cyansäureäther und Ammoniak gebildete Äthylharnstoff die Zusammensetzung $C(NH)(NH_2)(OC_2H_5)$ haben und bei der Zersetzung mit Kali Ammoniak und Alkohol geben, was bekanntlich nicht der Fall ist. Man kann sich am besten über diese Körper eine Übersicht verschaffen, wenn man von dem Bassetschen Hydrat der Kohlensäure ausgeht und ein HO nach dem andern durch NH_2 ersetzt, man erhält dann folgende Reihe:



$$\begin{matrix} C(HO)_4, & C(HO)_3(NH_2), & C(HO)_2(NH_2)_2, & C(HO)(NH_2)_3, & C(NH_2)_4 \\ CO(HO)_2, & CO(HO)(NH_2), & CO(NH_2)_2, & C(HO)(NH_2)(NH), & C(NH_2)_2(NH) \\ CO_2, & & CO(NH), & C(HO)N, & C(NH)_2. \end{matrix}$$

In der ersten Reihe befinden sich die der Kohlensäure entsprechenden Normalkörper (Orthosubstanzen), in der zweiten und dritten die primären und sekundären Amide und Anhydride, wobei angenommen ist, daß die HO- und NH_2-Gruppen nur untereinander zum Austritt von Wasser oder Ammoniak Veranlassung geben.

Faßt man das über die Polymerie Gesagte zusammen, so ergibt sich folgendes: „Die Bildung polymerer Substanzen entspricht der Aufnahme von Wasser oder Ammoniak durch die Anhydride, welche CO enthalten, oder die Anamide, welche die Gruppe C(NH) oder CN enthalten, indem gleichartige Gruppen die Rolle des Wassers oder des Ammoniaks spielen.“ Handelt es sich z. B. um den Übergang des Chlorcyans in das Dreifach-Chlorcyan. so hat man:



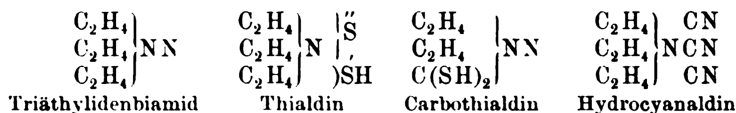
$$CNCl + 2\,NH_3 = C(NH_2)_3Cl$$
$$CNCl + 2\,CNCl = C_3N_3Cl_3.$$

Betrachten wir noch zum Schlusse die Stickstoffderivate der Aldehyde. Das Hydrobenzamid entspricht einem verdreifachten Aldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Stickstoff vertreten ist; man kann es also mit dem Benzoin vergleichen:



$$\left.\begin{matrix}C_7H_6\\C_7H_6\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_6\\C_7H_6\\C_7H_6\end{matrix}\right\}N_2.$$

Das Hydrobenzamid geht beim Erhitzen in Amarin über, wobei wahrscheinlich die C_7H_6-Gruppen unter Wasserstoffabscheidung sich miteinander verbinden, indem der Wasserstoff an den Stickstoff geht. Diese Reaktion wäre also eine Kondensation ohne Austritt, entsprechend der Bildung des Benzidins aus dem Hydroazobenzol, bei welcher Reaktion die Benzole ebenso Wasserstoff abgeben, um sich miteinander zu verbinden und den Stickstoff in die Amidogruppe zu verwandeln. Beim gewöhnlichen Aldehyd kannte man diese Vorgänge noch nicht; ich habe aber durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Harnstoff eine neue flüchtige Base erhalten, die ich Aldehydin nennen will und die dem Amarin zu entsprechen scheint. Diese Base riecht nämlich wie Nicotin oder Coniin und besitzt nach Versuchen, die Herr Dr. **Schultzen** die Güte gehabt hat anzustellen, äußerst giftige Eigenschaften. Substanzen, die dem Hydrobenzamid ähnlich zusammengesetzt sind und von dem noch unbekannten Triäthylidenbiamid abgeleitet werden können, sind das Thialdin, das Carbothialdin und das Hydrocyanaldin:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}NN \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}N\begin{matrix}|S\\|\\)SH\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C(SH)_2\end{matrix}\right\}NN \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CN\\NCN\\CN\end{matrix}$$

Triäthylidenbiamid — Thialdin — Carbothialdin — Hydrocyanaldin

In dem Triäthylidenbiamid sind beide Stickstoffatome mit je einer Affinität mit je einem der drei Äthylidene verbunden gedacht, im Thialdin ist der eine Stickstoff durch den zweiwertigen Schwefel und die einwertige Gruppe SH vertreten, im Carbothialdin ist ein Äthyliden durch die zweiwertige Gruppe $C(SH)_2$ ersetzt, und im Hydrocyanaldin ein Stickstoff durch drei Cyan. Alle drei Körper haben die Eigenschaft, in drei Teile zerfallen zu können, wie das Hydrobenzamid in drei Bittermandelöl mit Leichtigkeit aufgeht. Das Acetammoniumoxydhydrat von **Heintz** und

Wislicenus (Chem. Centralblatt 1859, S. 61) halte ich für einen Abkömmling des Aldehydharzes, da es mit Kali gefällt worden und Kali alle Äthylidenderivate in Aldehydharz verwandelt.

---

36. Über die Uvitinsäure.

(Berlin: Zeitschr. f. Chem. **1868**, 119.)

In einer Sektionssitzung der Frankfurter Naturforscherversammlung vom Jahre 1867 hat Herr Dr. Graebe in meinem Namen die Mitteilung gemacht, daß die Uvitinsäure beim Erhitzen mit Natronkalk Toluol (Siedep. 108 bis 110°) gibt und daran einige Bemerkungen über die Bedeutung dieser Tatsache geknüpft. Ich komme hier noch einmal darauf zurück, weil die Publikation durch die Berichte der Naturforscherversammlung eine ungenügende ist und weil meine Vermutungen über die Bildung der Uvitinsäure durch die Untersuchungen von R. Fittig eine neue Stütze gewonnen haben.

Geht man von der Ansicht aus, daß die Brenztraubensäure ein oxydiertes Aceton ist, so sollte man erwarten, daß dieselbe bei der Kondensation sich gerade so wie das Aceton bei der Bildung des Mesitylens verhalten und symmetrisches Tricarboxylbenzol liefern würde (Lieb. Ann. **140**, 306). Da nun anstatt dessen ein reduzierterer Körper, das Dicarboxylmethylbenzol (Uvitinsäure), entsteht, so fragt es sich, ob dieses nur durch eine sekundäre Reduktion entstanden, oder ob das Gesetz der Kondensation bei der Brenztraubensäure und dem Aceton ein verschiedenes ist.

R. Fittig hat (Zeitschr. f. Chem. N. F. **4**, 2 u. 3) die Vermutung ausgesprochen, daß das von ihm entdeckte mittlere Oxydationsprodukt des Mesitylens, die Mesidinsäure, identisch mit der Uvitinsäure wäre und daß deshalb die Uvitinsäure bei der Oxydation Trimesinsäure geben müsse, wie dies bei der Mesidinsäure der Fall ist. Ich habe infolgedessen die Uvitinsäure nach Fittigs Angaben oxydiert und in der Tat eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Trimesinsäure erhalten. Über die Identität der beiden Säuren hege ich um so weniger Zweifel, als ich bei der Untersuchung der Honigsteinsäure die anderen isomeren dreibasischen Säuren unter den Händen habe und diese nicht die geringste Ähnlichkeit mit der Trimesinsäure besitzen. Dies beweist indessen noch nicht, daß die Uvitinsäure und die Mesidinsäure identisch sind, da die relative Stellung des Methyls zu den Carboxylen eine andere sein kann, wenn auch die drei Elemente nach demselben Gesetze in das Benzol eingefügt sind. Man kann nämlich nach der Kekuléschen Benzolformel drei gleichartige Elemente auf vier verschiedene Weisen in das Benzol einfügen, wenn man berücksichtigt, daß es nicht gleichgültig ist, ob z. B. zwei benachbarte mit

einer Seitengruppe verbundene C-Atome mit einer oder mit zwei Affinitäten miteinander verbunden sind. Sind unter den drei Gruppen, die ins Benzol eintreten, nur zwei gleiche, so ist die Anzahl der möglichen Stellungen zehn, es gibt also zehn Isomere von der Zusammensetzung der Uvitinsäure, die bei der Oxydation nur vier verschiedene dreibasische Säuren liefern würden. Der einzige einfache Fall findet statt, wenn die drei Gruppen symmetrisch eingefügt sind, es gibt dann keine Isomeren, mögen die drei Gruppen gleich oder ungleich sein. Ist daher meine Ansicht über die Bildung der Uvitinsäure, welche Herr Dr. Graebe in Frankfurt vorgetragen, richtig, so müssen die Uvitinsäure und die Mesidinsäure absolut identisch sein. Bei dem großen Interesse, welches diese Frage für die Kondensation des Acetons und der Brenztraubensäure hat, halte ich es nicht für überflüssig das Studium der Uvitinsäure und der Vorgänge bei ihrer Bildung wieder aufzunehmen und hoffe darüber nächstens berichten zu können.

Endlich bemerke ich noch, daß der Nachweis der Übereinstimmung in der Kondensation des Acetons und der Brenztraubensäure ein viel schlagenderer Beweis für die ähnliche Konstitution beider Körper ist, als die bekannten Reaktionen, da z. B. die Reduktion der Brenztraubensäure zu Milchsäure für die erstere auch die Formel der Oxyacrylsäure wahrscheinlich machen kann.

55. Über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gärung.

(Berlin: Ber. 3, 63 [1870].)

Die Abspaltung von Wasser spielt bei den Umsetzungen derjenigen Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, eine ebenso wichtige Rolle, wie die Oxydation und die Reduktion. Trotzdem hat man diesen Gegenstand bisher nicht in der nötigen Allgemeinheit behandelt, und ich will daher versuchen, ein Bild von den wichtigsten Reaktionen zu geben, welche auf Wasseraustritt beruhen, zumal da sich einige neue Bemerkungen an das Alte anknüpfen lassen.

Zuvörderst lassen sich alle sauerstoffhaltigen Verbindungen von Hydroxylsubstitutionsprodukten ableiten. Sieht man nämlich von den Superoxyden und Chinonen ab, so kann der Sauerstoff in C-, H-, O-Verbindungen nur in drei Formen vorkommen, als C—OH, als C—O—C und als C=O. Die Verbindung C—O—C entspricht den Äthern und Anhydriden und läßt sich in der Regel auch experimentell durch Wasseraufnahme in 2 (C—OH) verwandeln. Die Gruppe C=O kommt in den Aldehyden, Acetonen und Säuren vor und läßt sich in der Regel nicht in die Gruppe $C{<}^{OH}_{OH}$ überführen, weil diese Gruppe in den meisten

Fällen von selbst in C=O übergeht. Bei der Glyoxylsäure, der Mesoxalsäure und dem Chloralhydrat kennt man beide Formen und kann sie leicht ineinander überführen; bei den gewöhnlichen Aldehyden, Acetonen und Säuren sind dagegen nur die Äther bekannt, z. B. der dreibasische Ameisensäureäther. Welche Umstände die Beständigkeit der Gruppe $C{=}^{OH}_{OH}$ bedingen, ist noch nicht festzustellen, indessen scheint die Gegenwart negativer Elemente, wie O und Cl, dafür günstig zu sein. So ist z. B. der Äther der Mesoxalsäure nach Deichsels in meinem Laboratorium ausgeführter Untersuchung



$$C_2H_5.O.CO.C(OH)_2.CO.O.C_2H_5$$

zusammengesetzt und kann nicht ohne weitere Zersetzung entwässert werden. Ebenso verbindet sich das Chloral leicht mit Wasser, während der Aldehyd dies nicht tut:



Chloralhydrat $CCl_3.CH(OH)_2$.

Dem Chloralhydrat entspricht die Schwefelverbindung, welche man durch Einwirkung von H_2S auf Aldehyd bekommt, $CH_3.CH(SH)_2$ und die bei Berührung mit Salzsäure in Sulfaldehyd $CH_3.CHS$ übergeht. Ammoniak hebt dagegen die Beständigkeit der Gruppe $C(OH)_2$ auf, glyoxalsaures und mesoxalsaures Ammoniak und das Ureïd der Mesoxalsäure, das Alloxan, enthalten nur CO. Mesoxalsaures Ammoniak, im Vakuum getrocknet:



$$NH_4.O.CO.CO.CO.O.NH_4.$$

Ich habe diese Bemerkung, welche für die systematische Behandlung der O-Verbindungen von großer Bedeutung ist, seit vielen Jahren in meinen Vorlesungen mit Erfolg angewendet und auch in mehreren Publikationen angedeutet. Auch Debus und in letzter Zeit andere Chemiker haben sich ihrer bedient.

Das Problem der Wasserentziehung enthält zwei Aufgaben, nämlich die Bestimmung des Ortes, an dem sich die Elemente des austretenden Wassers befinden und zweitens die Ermittelung von dem Schicksal der Affinitäten, welche durch die Abspaltung frei werden. Wenn man die eine einschränkende Bedingung annimmt, daß ein O-Atom das H-Atom, mit welchem es schon verbunden ist, bei der Wasserbildung nicht verläßt, dann sind für die Hydroxylsubstitutionsprodukte nur zwei Möglichkeiten für die Wasserbildung vorhanden: ein OH verbindet sich mit einem H, das an einem O sitzt, oder mit einem H, das an einem C sitzt.

Nach dem Wasseraustritt bleiben zwei Affinitäten ungesättigt. Wenn sich diese beiden untereinander sättigen, ein Vorgang, der in den meisten Fällen stattfindet und den wir als den normalen betrachten wollen, so bleibt in dem ersten Falle von den zwei OH ein O zurück, welches entweder die Brücke zwischen zwei C-Atomen bildet oder ganz mit einem C verbunden ist. Diese Reaktion nennt man Anhydrid-

bildung und ihr Erfolg ist entweder die Gruppe C—O—C oder C=O. In dem zweiten Falle werden durch die Vereinigung von OH mit einem H, das an einem C sitzt, zwei C-Affinitäten frei, wodurch die betreffenden C-Atome miteinander einwertig verbunden werden, wenn sie noch nicht verbunden waren, und zweiwertig, wenn sie schon mit einer Affinität aneinander hingen. Dies wollen wir Kondensation nennen.

Die normale Kondensation ist übrigens keine notwendige Folge des Wasseraustritts in der Form OH und H an C, die C-Affinitäten können auch ungesättigt bleiben oder sich in anderer Reihenfolge miteinander verbinden, als dem Austritte von OH und H entspricht. Die der letzteren Regel entsprechenden Reaktionen scheinen selten zu sein und es ist bis jetzt, wie ich glaube, keine derartige mit Bestimmtheit festgestellt. Dasselbe gilt von dem Wasseraustritt in der Form OH mit H an C. Endlich kann sich auch, wie im dritten Abschnitt gezeigt werden wird, zu den freien Affinitäten wieder Wasser oder eine davon abgeleitete Gruppe hinzuaddieren.

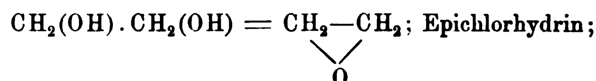
Die Anhydridbildungen und Kondensationen kann man nun nach der Stellung der wasserbildenden Elemente in innere und äußere einteilen: in solche, wo der Vorgang im Innern eines Moleküles und in solche, bei denen er zwischen zwei verschiedenen Molekülen von statten geht. Die inneren zerfallen in drei Gruppen, je nachdem der Vorgang an demselben Kohlenstoffatom, an zwei benachbarten oder an entfernten C-Atomen stattfindet.

I. Anhydridbildung.

a) Einfache:

1. Innere Anhydridbildung an demselben C-Atom. Bildung der Aldehyde, Acetone und Säuren aus den normalen Hydraten, z. B. $CH(OH)_3 = CHO.OH + H_2O$ Ameisensäure;

2. benachbart: Äthylenoxyd aus Glycol:



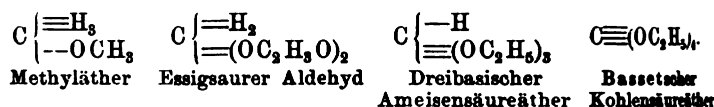
$$CH_2(OH).CH_2(OH) = \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2—CH_2}$$; Epichlorhydrin;

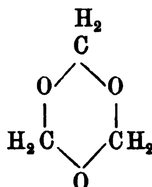
3. nicht benachbart: Anhydride zweibasischer Säuren, Cumarin $C_6H_4\begin{matrix}—CH.CHCO \\ —O\;\text{———}\end{matrix}>$;

4. äußere Anhydridbildung: Ätherarten, Anhydride der Säuren usw.

b) Mehrfache:

Derselbe Vorgang kann an einem C-Atom ein- bis viermal vor sich gehen, z. B. der Bassetsche Kohlensäureäther, der dreibasische Ameisensäureäther, der essigsaure Aldehyd. Hierhin gehören wohl auch die polymeren Aldehyde:





Dioxymethylen

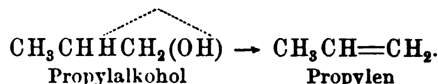
Bemerkenswert ist, daß die Formel des Dioxymethylens, welches nach Hofmanns Untersuchungen der verdreifachte Aldehyd der Ameisensäure ist, aus sechs Stücken besteht.

II. Kondensation.

a) Einfache:

1. Innere an demselben C-Atom: Die dieser Reaktion entsprechende Wasserabspaltung findet bei der Bildung des Kohlenoxyds aus Ameisensäure statt. Es tritt aber bekanntlich keine Kondensation ein, sondern die C-Affinitäten bleiben ungesättigt. Ob diese Reaktion bei einer anderen Verbindung stattfindet, ist noch nicht nachgewiesen. sie gehört übrigens eigentlich nicht in dies Kapitel, weil auf den Wasseraustritt keine Bindung der frei werdenden Affinitäten erfolgt, wenn man nicht, was eigentlich konsequent ist, annimmt, daß ungesättigte Affinitäten eines und desselben Atomes sich untereinander sättigen können;

2. innere Kondensation an benachbarten C-Atomen: Ein solcher Fall tritt bei der Bildung des Äthylens und seiner Homologen aus den entsprechenden Alkoholen ein:



$$CH_3CHHCH_2(OH) \rightarrow CH_3CH{=}CH_2.$$

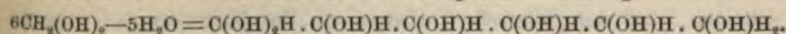
Propylalkohol — Propylen

Der Erfolg ist der, daß die vorher einfach gebundenen C-Atome nachher doppelt gebunden sind;

3. zwischen nicht benachbarten C-Atomen unbekannt:

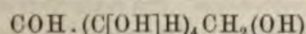
4. äußere Kondensation: Diese Reaktion, welche darin besteht. daß ein OH des einen Moleküls mit einem H eines anderen Wasser bildet und beide sich dann mit den freien Affinitäten verbinden, findet bei der Bildung der Sulfosäuren statt. Wirkt z. B. Schwefelsäure auf Benzol, so bildet das OH der SO_4H_2 mit dem H des C_6H_6 Wasser: $C_6H_6 + SO_2(OH)_2 = C_6H_5 . SO_2 . OH + H_2O$. Bei bloß kohlenstoffhaltigen Verbindungen scheint diese Reaktion selten zu sein, wenn man. wie in dieser Abhandlung geschieht, die Vorgänge betrachtet, die ohne Ein-

wirkung anderer Agentien bloß durch Wasserentziehung zustande kommen. Ein Vorgang von großer Wichtigkeit gehört aber jedenfalls hierhin, nämlich die Bildung von Methylenitan aus dem Aldehyd der Ameisensäure. Nach **Butlerow** entsteht ein zuckerartiger Körper, wenn man die wässerige Lösung des Formaldehyds mit Alkalien versetzt. Der Formaldehyd hat nach **Hofmanns** Untersuchungen in Gasform die Zusammensetzung COH_2, aber nichts hindert, ihn in wässeriger Lösung als $CH_2(OH)_2$ anzusehen. Wenn man nun annimmt, daß je ein OH eines Moleküls mit je einem H eines anderen Wasser bildet und daß die dadurch frei gewordenen C-Affinitäten sich miteinander verbinden, so bekommt man bei sechs Molekülen folgende Gleichung:



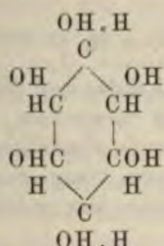
$$6CH_2(OH)_2 - 5H_2O = C(OH)_2H \,.\, C(OH)H \,.\, C(OH)H \,.\, C(OH)H \,.\, C(OH)H \,.\, C(OH)H_2.$$

Nimmt man dann noch ein Wasser fort, indem man aus der Gruppe $C(OH)_2$ am linken Ende eins austreten läßt oder durch Kondensation der beiden Endglieder einen Ring bildet, so bekommt man entweder:

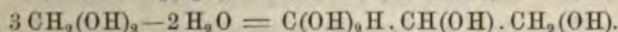


$$COH \,.\, (C[OH]H)_4 CH_2(OH)$$

oder



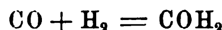
Carius' Phenose. Geschieht die Kondensation nur unter drei Molekülen, so bildet sich der Propylphycit, der Aldehyd der Glycerinsäure:



$$3\,CH_2(OH)_2 - 2\,H_2O = C(OH)_2H \,.\, CH(OH) \,.\, CH_2(OH).$$

Die Zusammensetzung des Traubenzuckers muß nach allen vorliegenden Erfahrungen entweder mit einer der beiden vorigen Formeln übereinstimmen oder wenigstens ihnen sehr nahe verwandt sein, und daher liegt die Vermutung nahe, daß die Bildung des Zuckers im Pflanzenkörper mit der besprochenen Reaktion im Zusammenhange steht. Die gewöhnliche Annahme über die Bildung des Zuckers und der verwandten Körper in der Pflanze ist die, daß die Kohlensäure in den grünen Teilen unter Einwirkung des Lichtes reduziert und durch eine allmähliche Synthese in Zucker übergeführt wird. Die Zwischenglieder hat man in den organischen Säuren gesucht, der Ameisen-, Oxal-, Weinsäure usw., die man allerdings als Reduktionsprodukte der Kohlensäure auffassen kann. Nach dieser Ansicht müßte also in den Momenten, wo die Pflanze am stärksten reduziert, d. h. bei der Einwirkung der Sonnenstrahlen auf grüne Blatteile, eine starke Anhäufung von Säuren stattfinden, die dann allmählich erst dem Zucker Platz machen könnten. Meines Wissens

ist dies nicht beobachtet worden, und wenn man bedenkt, daß in der Pflanze unter allen Umständen Zucker und die Anhydride desselben entstehen, daß das Vorkommen der Säuren aber je nach den Arten der Pflanzen, ihren besonderen Teilen und nach ihrem Alter ein verschiedenes ist, so gewinnt die schon öfters ausgesprochene Ansicht an Wahrscheinlichkeit, daß der Zucker sich direkt aus der Kohlensäure bildet. Die Entdeckung von Butlerow gibt hierzu den Schlüssel, und es ist eigentlich zu verwundern, daß sie bisher von den Pflanzenphysiologen noch so wenig ausgebeutet ist. Man hat vielfach auf die Ähnlichkeit hingewiesen, welche zwischen dem Blutfarbstoff und dem Chlorophyll der Pflanzen existiert. Danach muß es auch als wahrscheinlich erscheinen, daß das Chlorophyll ebenso wie das Hämoglobin CO bindet. Wenn nun Sonnenlicht Chlorophyll trifft, welches mit CO_2 umgeben ist, so scheint die Kohlensäure dieselbe Dissoziation wie in hoher Temperatur zu erleiden, es entweicht Sauerstoff und das Kohlenoxyd bleibt mit dem Chlorophyll verbunden. Die einfachste Reduktion des Kohlenoxyds ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, es braucht nur Wasserstoff aufzunehmen:



$$CO + H_2 = COH_2$$

und dieser Aldehyd kann sich unter dem Einfluß des Zelleninhalts ebenso wie durch Alkalien in Zucker verwandeln. In der Tat, man hätte Mühe, nach der anderen Ansicht durch allmählichen Aufbau so einfach zu dem Ziele zu gelangen! Das Glycerin könnte ferner durch Kondensation von drei Molekülen und Reduktion des gebildeten Glycerinaldehyds entstehen.

Die Bildung des Zuckers auf einem anderen, umständlicheren Wege bleibt übrigens hierdurch nicht ausgeschlossen, und es könnte sehr wohl sein, daß auch die Pflanzensäuren unter Umständen in diese Substanz übergeführt werden, die in tausend wechselnden Formen den Körper der Pflanze aufbauen hilft.

In welcher Weise der Zelleninhalt kondensierend auf den Aldehyd der Ameisensäure einwirkt, läßt sich vor der Hand gewiß nicht verfolgen, indessen kann man doch annehmen, daß der gebildete Zucker zunächst mit ihm verbunden bleibt und später erst je nach den Umständen als Cellulose, Stärke, Zucker oder Glukosid abgespalten wird. Dafür spricht wenigstens die Entwickelungsgeschichte der Schleimpilze, bei denen in einem gewissen Stadium aus der Zelleninhalt ähnlichen Masse plötzlich eine große Menge von Cellulose abgespalten wird. In dieser Beziehung würde es sehr interessant sein, die Schleimpilze in verschiedenen Perioden ihres Lebens chemisch zu untersuchen und zu sehen, ob sie entweder freien Zucker oder freie Anhydride enthalten, oder ob man aus der Masse durch chemische Agentien in derselben Weise Zucker oder Cellulose abspalten kann, wie dies auf dem natürlichen Wege ihres Entwickelungsprozesses geschieht.

b) Mehrfache:

5. Zweiwertige äußere Kondensation. Bei dem Wasseraustritt nach der vorigen Regel werden Kohlenstoffatome, die vorher nicht verbunden waren, mit einer Affinität aneinander gekettet. Nach der zweiten Regel werden dagegen schon einmal gebundene C-Atome mit zwei Valenzen gebunden. Wenn man diese beiden Reaktionen zu gleicher Zeit vor sich gehen läßt, so erhält man die Kondensation, welche Aldehyde und Acetone zeigen und welche darin besteht, daß der Sauerstoff der Gruppe CO mit 2 H der Gruppe Methyl Wasser bildet und beide Kohlenstoffe sich mit zwei Affinitäten miteinander verbinden. Dieser Vorgang kann auch so aufgefaßt werden, daß der Sauerstoff des Carbonyls sich ohne Zwischenreaktion direkt mit dem Wasserstoff vereinigt, man kann ihn daher mit dem Namen Carbonyl-Methyl-Kondensation bezeichnen, während der einfachen Kondensation der Name Hydroxyl-Wasserstoff-Kondensation beigelegt werden kann.

Die hierhin gehörigen Kondensationen der Aldehyde und der Acetone, die Bildung der Zimtsäure, des Mesityloxyds und des Phorons habe ich schon ausführlich besprochen[1]). Seitdem sind zwei neue Fälle hinzugekommen, die von Perkin[2]) beobachtete Bildung des Cumarins aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid und die Auffindung des Crotonaldehydes von Kekulé[3]). Diese Entdeckungen haben meine am angeführten Orte mitgeteilten Ansichten vollkommen bestätigt, und ich bemerke hierbei, daß die Ansichten über die Kondensation und die Formeln des Mesityloxyds und des Phorons, welche Kekulé mitgeteilt hat, vollständig mit den meinigen zusammenfallen.

Die dieser Regel entsprechenden Kondensationen spielen gewiß ebenso wie die einwertigen eine bedeutende Rolle im Pflanzenreiche, da sie so leicht schon in der Kälte von den verschiedensten Agentien eingeleitet werden. Es war auch dieser Gedanke, der mich zu dem Studium derselben veranlaßt hat und der bei jedem Schritte in der Arbeit durch die verschiedensten Pflanzengerüche, nach Pfefferminz, Campher, Orange und Terpentinöl immer neue Nahrung fand. Leider war ich nicht so glücklich, einen Körper aufzufinden, der wirklich im Pflanzenreiche vorkommt, und ich würde mir noch jetzt Vorwürfe machen, diese interessante Untersuchung, teils durch vergebliche Versuche entmutigt, teils durch andere Arbeiten gedrängt, liegen gelassen zu haben, wenn ich nicht die freudige Gewißheit hätte, daß sie in den Händen meines berühmten Freundes die von mir unerreichte Vollendung gewinnen wird.

6. Zweiwertige innere Kondensation an nicht benachbarten C: Mesitylen aus Phoron.

7. Dieselbe an benachbarten C: Hierhin würde die Bildung

---

[1]) Lieb. Ann. **140**, 306 und Suppl. 5, 79. — [2]) Lieb. Ann. **147**, 299. — [3]) Ber. **2**, 365.

[illegible] Alkohol [illegible], wenn sie beobachtet werden sollte.

Ich [illegible] es für [illegible] Fälle und die Modifikationen [illegible] in ähnlicher Weise [illegible] Anhydrid-[illegible] Nur eine Gruppe von [illegible] bei der eine durch Wasser[illegible] stattfindet, und [illegible] unter dem Namen [illegible]

[illegible]

[illegible] so geht [illegible] Da man durch [illegible] Oxydation in Malonsäure [illegible] Wandern des Sauerstoffs [illegible]

[illegible]

[illegible] erhält man [illegible] Aldehyd und die [illegible]

[illegible]

[illegible] Wenn [illegible] eine [illegible] Aldehyd [illegible]

[illegible] Wasser[illegible]

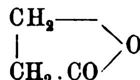
Alle diese Reaktionen haben das gemeinsam, daß sie bei höherer Temperatur und in Gegenwart wasserentziehender Mittel stattfinden. Bei allen ist das Resultat das nämliche, wenn man die Hydratformeln vergleicht: Die OH-Gruppen verlassen ihren Platz und gehen an ein anderes C-Atom, an dem sich schon ein OH oder ein Carboxyl befindet. Man wird gewiß nicht fehl gehen, wenn man unter diesen Umständen annimmt, daß der Grund der Wanderung des Sauerstoffs in dem Wasseraustritt liegt, und es bleibt nur übrig zu untersuchen, weshalb dieser so eigentümliche Folgen nach sich zieht.

Betrachtet man den Übergang des Glycols in Aldehyd, so lassen sich folgende Möglichkeiten denken:

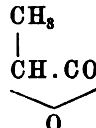
1. Es tauschen zwei Moleküle gegenseitig OH und H aus. Diese Reaktion ist ohne Analogie.

2. Das O des einen Hydroxyls verläßt seinen Wasserstoff und verbindet sich mit einem H des anderen Hydroxyls und einem H, das an C sitzt. Auch dieses ist höchst unwahrscheinlich.

3. Es findet Anhydridbildung zwischen beiden OH-Gruppen statt und das gebildete Äthylenoxyd lagert sich um. Das Verhalten der Fleischmilchsäure scheint für diese Ansicht zu sprechen, da man es nämlich so erklären kann, daß das Carboxyl mit dem OH ein inneres Anhydrid bildet und dann den Sauerstoff gewissermaßen zu dem eigenen C hinüberzieht:



Anhydrid der Fleischmilchsäure



Lactid

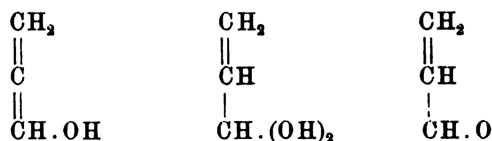
Dann müßte aber Lactid entstehen, und Strecker hat nur die Bildung von Milchsäureanhydrid beobachtet.

4. Ein Hydroxyl gibt mit einem H des anderen C Wasser ab, wie bei der Bildung des Äthylens und es entsteht Vinylalkohol, der durch Umlagerung in Aldehyd übergeht. Diese Ansicht ist bei den Aldehyden anwendbar, aber nicht bei der Milchsäure, da bei dieser Acrylsäure entstehen würde, die sich nicht in Milchsäure umlagern kann.

5. Derselbe Vorgang wie bei 4., aber es lagert sich nach dem Wasseraustritt wieder ein Wasser in anderer Weise an.

Von allen aufgezählten Fällen ist der fünfte der wahrscheinlichste, weil dieselbe Reaktion bei den Alkoholen mit einem OH beobachtet wird. Entzieht man nämlich dem Propylalkohol Wasser, so bildet sich Propylen, und dies nimmt unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure wieder Wasser auf und gibt Isopropylalkohol. Man hat also hier eine ähnliche Wanderung des Sauerstoffs und braucht bloß die Annahme zu machen, daß in dem Vinylalkohol die Wasseraddition von selbst ge-

schieht, weil in dem Äthylen schon ein Hydroxyl sitzt. Hiernach würde sich die Bildung von Acroleïn folgendermaßen erklären:



Zuerst treten zwei Wasser aus und es bildet sich ein Alkohol, der durch Wasseraufnahme in Acroleïnhydrat und dann durch Wasserabgabe in Acroleïn übergeht.

Bei der Fleischmilchsäure würde Acrylsäure entstehen, die Wasser aufnimmt, um in Milchsäure überzugehen. Oder, was noch wahrscheinlicher ist, es verbindet sich das Carboxyl eines anderen Moleküls Milchsäure mit der Acrylsäure, gerade wie sich die Schwefelsäure mit Äthylen verbindet, und gibt das Anhydrid.

Man braucht bei diesen Reaktionen nicht daran Anstoß zu nehmen, daß Wasser zu gleicher Zeit abgespalten, aufgenommen und wieder abgespalten wird. Man kennt ja bei der Ätherbildung ein ganz ähnliches Verhalten der Schwefelsäure, die sich unter denselben Bedingungen mit dem Alkohol verbindet, abspaltet und sich wieder von neuem verbindet. Dasselbe wechselvolle Spiel treibt hier das Wasser.

Die Wanderung des Sauerstoffs läßt sich also auf den Übergang des Propylalkohols zum Isopropylalkohol zurückführen.

Ein zweisäuriger und ein dreisäuriger Alkohol zeigen dieselbe Erscheinung, ein Wasser spaltet sich ab und eins tritt wieder hinzu, aber in anderer Verteilung, so daß das OH an denselben Kohlenstoff geht, an dem sich schon ein anderes befindet. So ist das Resultat die Bildung der Aldehydgruppe, ein Teil des Alkohols wird reduziert und der andere oxydiert.

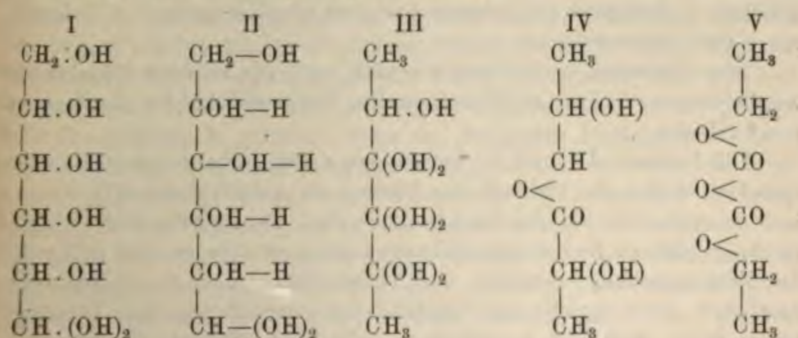
Man pflegt alles, was von Alkohol, Glycol und Glycerin gesagt wird, selbstverständlich auch auf den Zucker auszudehnen. Folgen wir dieser Gewohnheit, so treffen wir bei dem Zucker eine Reihe merkwürdiger, noch nicht aufgeklärter Reaktionen, die ganz in dieses Gebiet gehören, die Gärungserscheinungen. Das Resultat der Alkohol- und Milchsäuregärung ist genau wie bei der Bildung des Acroleïns und des Aldehyds die Reduktion des einen und die Oxydation des anderen Teils. In der Tat läßt sich auch dieser Vorgang in derselben Weise durch wechselnden Ein- und Austritt von Wasser deuten.

Man kann die Produkte, welche durch den Austritt von Wasser aus den Zuckerarten entstehen, in zwei Klassen teilen, in die Anhydride, welche in den Pflanzen vorkommen, und in die künstlich erzeugten. Die ersteren sind wegen ihrer leichten Spaltbarkeit stets als Ätherarten betrachtet worden, von der Natur der letzteren, z. B. des Caramels, der Glycinsäure, weiß man nur, daß sie sich nicht wieder in Zucker ver

wandeln lassen und daher wohl eine tiefere Zersetzung erlitten haben. Der Bildung des Caramels geht die des Glykosans oder Lävulosans voran, welche durch Wasseraufnahme in Zucker überführbar, aber nicht gärungsfähig sind. Man könnte dies als Einwand gegen die Ansicht benutzen, daß die Gärung durch Wasseraustritt veranlaßt wird. Erwägt man indessen, auf wie verschiedene Weise Zucker Wasser abgeben kann, so wird man darauf kein zu großes Gewicht legen dürfen.

Die Darstellung des Gärungsprozesses durch eine chemische Formel wird dadurch erschwert, daß die Konstitution der Zuckerarten noch nicht ganz bekannt ist. Man weiß zwar durch die Überführung des Mannits in Hexylen, sowie durch die Überführung des Milchzuckers in Adipinsäure, daß der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff ein normaler ist, es ist aber noch unbekannt, wodurch die gärungsfähigen Zuckerarten, welche zwei H weniger als Mannit enthalten, sich von diesem unterscheiden. Die Bildung des Zuckers aus Formaldehyd und die Formeln der Schleim- und Zuckersäure machen es wahrscheinlich, daß der Zucker eine Art Propylphycit, d. h. ein Aldehyd ist, es würde dann die Isodiglycoläthylensäure von Hlasiwetz ein doppelter Aldehyd sein. Außerdem könnte man auch doppelte Bindung zweier C-Atome oder einen ringförmigen Schluß der Kette annehmen. Wir wollen bei der ersten Ansicht stehen bleiben, jedoch der Übersichtlichkeit halber dem Zucker ein Wasser hinzuaddieren.

Die folgenden Formeln stellen die Vorgänge dar, welche bei der Milchsäure- und Alkoholgärung stattfinden:

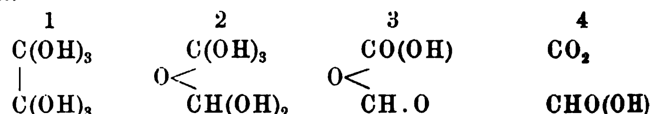


Die erste Formel ist die des unveränderten Zuckers, in der zweiten sind die austretenden Wasserelemente durch vorgesetzte horizontale Striche angedeutet, in der dritten ist ebensoviel Wasser hinzuaddiert, als ausgetreten ist, aber die OH und H sind in anderer Verteilung hinzugefügt. Es ist hierbei nicht nötig anzunehmen, daß die Verbindung, welche durch den Austritt des Wassers in II entsteht, in irgend einem Augenblicke der Reaktion doppelt gebundenen Kohlenstoff enthält, man kann sich sehr wohl denken, daß das entstehende Gerippe sich sofort in statu nascendi mit Wasser verbindet und die durch III ausgedrückte

Gruppe bildet. Dasselbe Resultat würde man nach der dritten oben auseinandergesetzten Ansicht erhalten, wenn man annähme, daß der Wasseraustritt zwischen OH-Gruppen desselben Moleküls stattfindet und daß dann die mit benachbarten C-Atomen verbundenen O-Atome von einem C zum anderen hinübergleiten. Diese Ansicht muß aber nach dem Stande unserer Kenntnisse für unwahrscheinlich gehalten werden.

In der dritten Formel befindet sich nun aller Sauerstoff an einem Punkte des Moleküls angehäuft, eine Erscheinung, die man Akkumulation nennen kann. Die Folge der Akkumulation des Sauerstoffs ist die Sprengung der Kohlenstoffkette, die bei der Milchsäuregärung einmal, bei der Alkoholgärung dreimal stattfindet. Diese Sprengung beobachtet man überall, wo eine ähnliche Akkumulation des Sauerstoffs vorkommt.

Betrachtet man z. B. die Spaltung der Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure beim Erhitzen mit Glycerin, wie sie in den folgenden Formeln dargestellt wird, so sieht man, daß bei der Sprengung die Atome der einen OH-Gruppe sich so verteilen, daß der Sauerstoff die Brücke zwischen zwei C bildet, während der Wasserstoff an das andere C tritt.



1. Hypothetisches Hydrat der Oxalsäure; 2. isomeres gesprengtes Molekül; 3. Anhydrid der Ameisensäure und der Kohlensäure; 4. Kohlensäure und Ameisensäure.

Dies Verhalten der Oxalsäure erklärt auch die teilweise Reduktion, welche das durch Formel III dargestellte Zuckermolekül bei der Sprengung erleidet.

Die Formeln IV und V, welche der dritten Oxalsäureformel entsprechen, stellen das Produkt der Gärung als Anhydrid der Milchsäure und als Anhydrid der Äthylkohlensäure dar. Es ist zwar nicht nötig, die Anhydride als Zwischenprodukte anzunehmen, aber es wird dadurch der Zusammenhang zwischen der Akkumulation und der Sprengung deutlicher. Auch spricht das Verhalten unter Druck gegorener Flüssigkeiten dafür, daß diese Anhydride das eigentliche Produkt der Gärung sind, da nach Stahlschmidt der Champagner Äthylkohlensäure enthält. Die Entstehung der Bernsteinsäure und anderer Nebenprodukte läßt sich wie der Hauptvorgang so erklären, daß bei einigen Molekülen die Akkumulation und somit auch die Sprengung an einer anderen Stelle der Kohlenstoffkette stattfindet.

Die Gärungserscheinungen der Zuckerarten zerfallen also in zwei Phasen, in die Akkumulation des Sauerstoffs und in die Sprengung der Kohlenstoffkette. Die Akkumulation geschieht nach demselben Schema wie die Überführung des Propyl- in den Isopropylalkohol, durch Aus-

und Eintritt von Wasser. Die Sprengung ist der Spaltung von Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure vergleichbar.

Bei den obigen Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß diejenigen Moleküle des Zuckers, welche die Gärung erleiden, nicht zur Nahrung der Hefe dienen, sondern von derselben nur einen Anstoß erhalten, der der Wirkung der Wärme und wasserentziehender Mittel vergleichbar ist. Liebigs neueste Untersuchungen über die Gärung bestätigen diese Voraussetzung und geben damit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der dargelegten Ansichten über den chemischen Vorgang bei der Gärung.

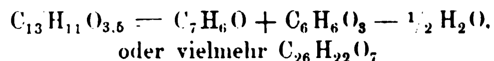
65. Über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen.

(Berlin: Ber. 5, 25 [1872].)

Bei Gelegenheit des Studiums der Phenolfarbstoffe hatte ich die Bemerkung gemacht, daß Bittermandelöl sich ähnlich wie Phtalsäure mit Pyrogallussäure verbindet. Der Gedanke lag nahe, diese Reaktion auch bei dem gewöhnlichen Aldehyd zu versuchen. Indessen es wurde kein günstiges Resultat erzielt. Beim Erhitzen von Aldehyd mit Pyrogallussäure im zugeschmolzenen Rohre tritt zwar eine Reaktion ein, die gebildete braunrote, glasige Masse löst sich aber nicht in Kali auf und zeigt keine Verwandtschaft mit den Phenolfarbstoffen. Setzt man jedoch zu dem Gemenge der beiden Substanzen etwas Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu und erwärmt gelinde, so tritt eine rote Färbung ein, die auf Zusatz von Alkalien in ein schönes Violett übergeht. Bei der weiteren Verfolgung dieses Vorganges hat sich nun herausgestellt, daß sich alle Aldehyde mit allen Phenolen zu Körpern vereinigen, die in die Gruppe der Phenolfarbstoffe gehören, wenn die geeigneten Bedingungen eingehalten werden. Da diese Reaktion so allgemein ist, wie etwa die Salz- oder Ätherbildung, so ist das Verhalten der Phtalsäure und ähnlicher Säuren zu den Phenolen nur als ein Kapitel dieses umfassenderen Gebietes zu betrachten. Hiernach wächst aber die Zahl der dahingehörigen Verbindungen so außerordentlich, daß auch die notdürftigste Untersuchung noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird. Das Folgende soll daher nur einen ungefähren Begriff von der Natur dieser Erscheinungen geben.

Bittermandelöl.

Bittermandelöl gibt beim Erhitzen mit Pyrogallussäure als Hauptprodukt eine farblose, harzige, aus der ätherischen Lösung kristallisierende Substanz, die durch Wasseraustritt gebildet ist, und deren Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 120° mit der Formel:



$$C_{13}H_{11}O_{3.5} = C_7H_6O + C_6H_6O_3 - \tfrac{1}{2}H_2O,$$

oder vielmehr $C_{26}H_{22}O_7$

übereinstimmt. Daneben bildet sich ein rotes Oxydationsprodukt, welches Kattun ähnlich wie Galleïn, aber blauer, färbt und durch Reduktionsmittel in die farblose Substanz übergeführt werden kann. Beim Erhitzen auf 200° verliert dieser Körper Wasserstoff und gibt eine rote, mit dunkelroter Farbe in Alkohol lösliche Substanz von der Zusammensetzung: $C_{13}H_{8}O_{3,5}$ oder $C_{26}H_{16}O_{7}$.

Mit Salzsäure und Alkohol und etwas Zink erwärmt, liefert die ursprüngliche Substanz kleine, farblose Kristalle, die nicht in Alkohol oder Äther, aber in Aceton löslich sind und aus diesem durch Wasser als weißes Kristallpulver gefällt werden. Die Analyse stimmt ungefähr mit der Zusammensetzung: $C_{13}H_{12}O_{3,5}$ oder $C_{26}H_{24}O_{7}$.

Gegen Resorcin verhält sich das Bittermandelöl ähnlich. Die Phenolverbindung bildet sich beim allmählichen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu einem Gemisch von Phenol und Bittermandelöl. Die Masse verdickt sich dabei und gibt nach der Reinigung ein rötliches Harz, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe unter Bildung von einer in Wasser löslichen Substanz auflöst. Dieser Körper, welcher wahrscheinlich eine Sulfosäure ist, gibt mit Alkalien eine prachtvolle, violette Färbung, die an das Verhalten des Phtaleïns des Phenols erinnert.

Aldehyd.

Setzt man Aldehyd zu einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Phenol hinzu, so verdickt sich die Masse und gibt auf Zusatz von Wasser eine weiße, kittartige Substanz, die in Kali mit schön violetter Farbe löslich ist. In Salzsäure gelöstes Aldehydammoniak gibt, mit Pyrogallussäure und konzentrierter Salzsäure versetzt, eine weiße Fällung, die aus einer schmierigen, in heißem Wasser leicht löslichen Substanz besteht.

Beim Erwärmen von Aldehyd, Salzsäure und Pyrogallussäure bildet sich ein roter Körper. Chloral verhält sich ähnlich wie Aldehyd.

Furfurol.

Furfurol, mit Resorcin oder Pyrogallussäure gemischt, gibt beim Benetzen mit einer Spur Salzsäure eine prachtvolle, indigblaue Substanz, die sich mit grüner Farbe in Wasser löst und durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird. Dies Verhalten erinnert an die Farbstoffe des Chlorophylls und macht es wahrscheinlich, daß diese zu derselben Gruppe gehören. Phenol verhält sich ähnlich.

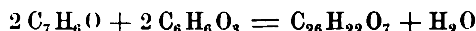
Von den Aldehyden ist ferner noch die salicylige Säure ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie gefärbte Verbindungen mit den Phenolen gibt. Auch die Brenztraubensäure verhält sich ähnlich wie Aldehyd.

67. Über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen.

Zweite Mitteilung.

(Berlin; Ber. 5, 280 [1872].)

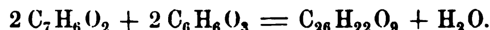
Bittermandelöl verbindet sich beim Erhitzen mit Pyrogallussäure und gibt dabei, wie ich in der ersten Notiz[1]) schon angegeben habe, eine rotbraune, harzartige Masse, die zum größten Teil aus einer farblosen, harzartigen, nur schwierig zum Kristallisieren zu bringenden Substanz und aus einem roten Oxydationsprodukt besteht. Den farblosen Körper bekommt man nun sofort rein, wenn man eine Lösung von Pyrogallussäure in Salzsäure mit einem gut durchgeschüttelten Gemisch von Bittermandelöl mit sehr viel Salzsäure in der Kälte zusammenbringt. Die klare Lösung trübt sich nach einigen Augenblicken und setzt die Substanz in vollständig farblosem Zustande ab. Erwärmt man die Masse mit der Salzsäure, so färbt sich ein Teil rot, ein anderer wird in die kristallinische Verbindung verwandelt, die schon l. c., S. 26 beschrieben worden ist. Diese letztere Substanz erhält man gleich vollständig rein, wenn man Pyrogallussäure und Bittermandelöl in viel absolutem Alkohol löst, die Flüssigkeit zum Kochen bringt und während des Kochens ganz konzentrierte Salzsäure in kleinen Portionen zugießt, bis der nach einiger Zeit entstehende kristallinische Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Dann kühlt man schnell ab, läßt einen Tag stehen und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Der so erhaltene Körper ist vollständig farblos, in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton, kristallisiert in schief abgeschnittenen Prismen und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die in der Kälte entstehende harzartige Verbindung, nämlich $C_{26}H_{22}O_7$, der Gleichung



$$2\,C_7H_6O + 2\,C_6H_6O_3 = C_{26}H_{22}O_7 + H_2O$$

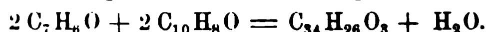
entsprechend.

Um die Richtigkeit dieser Formel zu kontrollieren, wurde der letztere Versuch mit salicyliger Säure und Pyrogallussäure wiederholt. Hierbei verläuft alles in ähnlicher Weise, nur muß man wenig Alkohol nehmen, weil die Verbindung der salicyligen Säure in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Die Substanz ist farblos, kristallisiert in kleinen sechsseitigen Tafeln und besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_9$, entsprechend der Gleichung:



$$2\,C_7H_6O_2 + 2\,C_6H_6O_3 = C_{26}H_{22}O_9 + H_2O.$$

Nach derselben Gleichung bildet sich auch die Verbindung von Bittermandelöl mit Naphtol beim Vermischen dieser Substanzen mit einer Säure. Der Körper hat nämlich, im Vakuum getrocknet, die Zusammensetzung $C_{34}H_{26}O_3$, entsprechend der Gleichung:

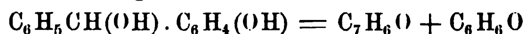


$$2\,C_7H_6O + 2\,C_{10}H_8O = C_{34}H_{26}O_3 + H_2O.$$

---

[1]) Ber. 5, 25.

Das Bittermandelöl scheint sich immer in diesem Verhältnis mit den Phenolen zu verbinden (auch mit dem gewöhnlichen Phenol, dessen Verbindung, vgl. l. c., S. 26, aber noch keine genau stimmenden Zahlen gegeben hat), ob dies indessen auch die anderen Aldehyde tun, muß noch dahingestellt bleiben. weil die betreffenden Verbindungen mit Aldehyd, Chloral, Glyoxal, Furfurol usw. zwar dargestellt, aber noch nicht hinreichend untersucht worden sind. Jedenfalls steht aber für das Bittermandelöl fest, daß für eine Aldehydgruppe ein Phenol aufgenommen wird, gerade wie ein Molekül Phtalsäureanhydrid zwei Moleküle Phenol aufnimmt, weil darin die Säuregruppe zweimal vorkommt. und wie nach Herrn Grabowski die vierbasische Pyromellithsäure zwei, drei und vier Naphtole bindet, und es erscheint demnach am wahrscheinlichsten, daß bei der Einwirkung des Bittermandelöls auf Phenol zunächst die Verbindung



$$C_6H_5CH(OH) . C_6H_4(OH) = C_7H_6O + C_6H_6O$$

entsteht, und daß erst in einer zweiten Periode der Reaktion zwei Moleküle dieser Verbindung Wasser abgeben, um die Substanz „2 Aldehyd + 2 Phenol — 1 Wasser" zu bilden. Diese Anhydridbildung kann in verschiedener Weise stattfinden. wie man aus der Isomerie der beiden Pyrogallussäure-Bittermandelöl-Verbindungen sieht.

Die noch hypothetische Substanz: „1 Aldehyd + 1 Phenol" steht in einem sehr einfachen Zusammenhange zu der kürzlich von Paternò [1]) entdeckten Verbindung des Benzyls mit dem Phenol, welche er nach der Zinckeschen Methode aus Benzylchlorür und Phenol erhalten hat. Dieses benzylierte Phenol, das wahrscheinlich auch bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen aus Benzylalkohol und Phenol dargestellt werden kann, ist nämlich ein Reduktionsprodukt jener Aldehydsubstanz:

1. $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4(OH)$, Benzyliertes Phenol
2. $C_6H_5 . CH(OH) . C_6H_4(OH)$, Hypothetische Aldehydverbindung
3. $C_6H_5 . CO . C_6H_4(OH)$, Benzoyliertes Phenol

und die unter 3. aufgeführte Substanz ist ein Oxydationsprodukt derselben, welches sich voraussichtlich auch aus Phenol und Benzoesäure wird herstellen lassen.

—

68. Über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Dritte Mitteilung.

(Straßburg; Ber. 5, 1094 [1872].)

Im Anschluß an die früher mitgeteilten Untersuchungen [2]) über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen habe ich die Einwirkung

[1]) Gaz. chim. Ital. 2, 1 (1872). — [2]) Ber. 5, 25 u. 280.

des Formaldehydes auf die Phenole studiert. Hierzu wurde anstatt des reinen Aldehydes die essigsaure Verbindung desselben benutzt, welche man nach Butlerow durch Einwirkung des Methylenjodids auf essigsaures Silber erhält. Die einzige Schwierigkeit bei der Darstellung dieser Verbindung liegt in der Beschaffung des Methylenjodids. Lieben hat zwar gezeigt, daß Chloroform durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure leicht in Methylenjodid übergeführt werden kann (beiläufig bemerkt, bildet sich dabei auch Jodoform), indessen ist das Operieren mit zugeschmolzenen Röhren immer unbequem, wenn es sich um Darstellungen im größeren Maßstabe handelt, und ich habe daher gesucht, diesen Übelstand zu vermeiden. Erhitzt man Jodoform mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° in einem offenen Gefäß bis zum Siedepunkt der Säure, so tritt zwar eine Reaktion ein, wie das zunehmende Dunklerwerden der Flüssigkeit zeigt, indessen geht der Prozeß viel zu langsam und unvollständig vor sich, um als Darstellungsmethode zu dienen. Fügt man jedoch zu der kochenden Flüssigkeit Phosphor hinzu, so tritt eine heftige Reaktion ein und in kurzer Zeit ist alles Jodoform reduziert. Man braucht dann nur abwechselnd Jodoform und Phosphor in den Kolben einzutragen, um mit derselben Menge Jodwasserstoffsäure eine große Quantität Methylenjodid zu bereiten, die Operation geht sogar immer leichter, weil sich das Jodoform in dem Methylenjodid auflöst und daher nicht so heftig und ungleichmäßig wirkt wie anfangs. Es wurde etwa folgendermaßen verfahren: Man befestigt auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem T-Rohr in Verbindung steht, so daß man durch den einen verschließbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den andern das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben bringt man 200 g Jodwasserstoffsäure und 50 g Jodoform, erhitzt bis zum Kochen, trägt den Phosphor in sehr kleinen Stücken ein, bis bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbt, und setzt dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nötige Menge Phosphor in kleinen Portionen hinzu.

Das Methylenjodid wurde dann mit Eisessig und der nötigen Menge essigsauren Silbers nach Butlerows Vorschrift bei 100° digeriert, die Flüssigkeit abdestilliert und nach Zusatz von etwas essigsaurem Silber fraktioniert. Der von 130 bis 170° übergehende, aus Essigsäure und essigsaurem Methylen bestehende Teil wurde bei den folgenden Versuchen entweder direkt benutzt, oder erst mit dem gleichen Gewicht Wasser im zugeschmolzenen Rohr 6 bis 12 Stunden bei 100° erhitzt. Die letztere Flüssigkeit, welche den Formaldehyd in freiem Zustande oder vielleicht als $CH_2 < {OH \atop OC_2H_3O}$ enthielt, werde ich im folgenden als wässeriges essigsaures Methylen bezeichnen.

Formaldehyd und Phenole.

Das wässerige essigsaure Methylen gibt mit den Phenolen auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure Verbindungen, welche den Produkten der Einwirkung anderer Aldehyde im allgemeinen ähnlich sind. So gibt Phenol z. B. ein farbloses Harz, Pyrogallussäure eine farblose, in Wasser lösliche, tanninähnliche Verbindung. Resorcin gibt eine in den gewöhnlichen Reagentien unlösliche, beim Erhitzen wie Zunder verbrennende Verbindung, deren Verhalten den Gedanken erwecken kann, daß die Holzsubstanz ähnlich zusammengesetzt ist.

Auch die Carbonsäuren der Phenole wirken ähnlich. Gallussäure verhält sich wie Pyrogallussäure, Salicylsäure gibt mit essigsaurem Methylen und konzentrierter Salzsäure einen weißen, in Alkohol leicht, in Essigsäure schwer löslichen Körper. Genauer untersucht wurden nur die Verbindungen der Pyrogallussäure und der Gallussäure, weil diese leicht in gut kristallisierende Substanzen übergeführt werden können.

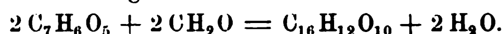
Formaldehyd und Pyrogallussäure.

Löst man Pyrogallussäure in nicht überschüssigem, wässerigem, essigsaurem Methylen, so erstarrt die Flüssigkeit auf Zusatz von ganz konzentrierter Salzsäure sehr bald zu einem weißen Brei infolge der Ausscheidung eines farblosen, amorphen Körpers, der in Wasser löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist. Leim fällt und sich überhaupt dem Tannin ähnlich verhält. Ist Formaldehyd im Überschuß vorhanden, so färbt sich der zuerst weiße Niederschlag sofort rot unter Bildung eines wenig beständigen Farbstoffes. Der amorphe, farblose Körper gibt beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure farblose, kleine Nadeln, die in Wasser so gut wie unlöslich zu sein scheinen. Folgende Verhältnisse wurden z. B. eingehalten: 1 Tl. Pyrogallussäure, in 2 Tln. wässerigen essigsauren Methylens gelöst, wurde mit 12 Tln. rauchender Salzsäure versetzt, und der nach zehn Minuten entstandene dicke Brei in ein kochendes Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser eingetragen. Im ersten Moment löst sich alles auf, bald trübt sich die Flüssigkeit aber unter Ausscheidung kleiner farbloser Nadeln. Kocht man zu lange, so färbt sich die Flüssigkeit und die Kristalle dunkel. Eine einmalige Analyse ergab 58,18 C und 4,56 H, ich lege aber keinen besonderen Wert auf diese Zahlen, weil die Ausbeute an Substanz zu gering war, um genauere Beobachtungen zu machen und begnüge mich damit, gezeigt zu haben, daß die Verbindungen der Pyrogallussäure mit dem Formaldehyd sich ganz ähnlich wie die mit dem Bittermandelöl (l. c.) verhalten.

Formaldehyd und Gallussäure.

Gallussäure verhält sich gegen Formaldehyd ähnlich wie Pyrogallussäure. 1 Tl. Gallussäure, in 2 Tle. wässeriges essigsaures Methylen

eingetragen, gab auf Zusatz von 12 Tln. rauchender Salzsäure einen dicken, weißen Brei, der in ein kochendes, 50 Tle. betragendes Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser eingegossen wurde. Im ersten Moment löste sich alles, bald trübte sich die Flüssigkeit aber unter Abscheidung kleiner, farbloser Nadeln. Diese gaben bei der Analyse 52,59 C und 3,39 H, welche Zahlen zu der Formel $C_{16}H_{12}O_{10}$ (ber. 52,74 C und 3,3 H) führen. Danach entsteht die Verbindung nach folgender Gleichung:



$$2\,C_7H_6O_5 + 2\,CH_2O = C_{16}H_{12}O_{10} + 2\,H_2O.$$

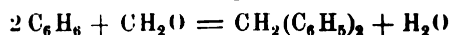
Man kann auch die Abscheidung der amorphen Substanz vermeiden, wenn man folgendermaßen verfährt: 5 Tle. Gallussäure und 6 Tle. wässeriges essigsaures Methylen werden in ein kochendes Gemenge von 35 Tln. rauchender Salzsäure und 70 Tln. Wasser eingetragen und das Kochen so lange fortgesetzt, bis die Menge der sich bildenden ziemlich langen Nadeln nicht mehr zunimmt.

Die Analyse ergab die Zahlen 50,3 C und 3,9 H; die Formel $C_{16}H_{14}O_{11}$ verlangt 50,3 C und 3,7 H, es enthält diese Substanz also ein Wasser mehr als die vorige. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkohol; erwärmt man die Nadeln damit, so verwandeln sie sich in eine farblose, amorphe Masse, während gefärbte Verunreinigungen in den Alkohol übergehen; trägt man nun diese Substanz in kochendes Wasser ein, so verwandelt sie sich sofort in die schönsten farblosen Nadeln.

Die komplizierte Zusammensetzung dieser Phenolverbindungen veranlaßte mich nun, zu sehen, ob nicht auch die Kohlenwasserstoffe selbst sich mit dem so energisch wirkenden Formaldehyd verbinden würden.

Formaldehyd und Benzol.

Setzt man konzentrierte Schwefelsäure zu einem Gemisch von Benzol und essigsaurem Methylen, so verharzt die Masse unter Entwickelung eines an Benzylalkohol erinnernden Geruches. Da dieser Alkohol sehr leicht nach der Gleichung $C_6H_6 + CH_2O = C_7H_8O$ entstehen kann, da andererseits konzentrierte Schwefelsäure den Benzylalkohol aber verharzt, so wurde eine große Menge von Eisessig den reagierenden Substanzen zugesetzt in der Erwartung, daß essigsaurer Benzyläther entstehen würde, weil diese Verbindung sich bei der Einwirkung eines Gemisches von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure auf Benzylalkohol bildet. Es entstand auch wirklich eine reichliche Menge eines schwerflüchtigen, von 260° bis über 360° siedenden Öles, bei näherer Untersuchung zeigte es sich aber, daß dieses aus Kohlenwasserstoffen bestand. Der Formaldehyd hatte also den Sauerstoff ganz als Wasser abgegeben. Die einfachste derartige Reaktion wäre die Bildung des Diphenylmethans nach der Gleichung



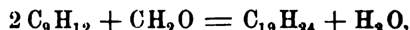
$$2\,C_6H_6 + CH_2O = CH_2(C_6H_5)_2 + H_2O$$

gewesen. Dies wurde aber nicht aufgefunden, da der bei 260 bis 280° übergehende Teil zu einer erst über 48° schmelzenden Masse erstarrte.

Während hiernach bei der Einwirkung des Formaldehydes auf Benzol, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen, verschiedene und, wie es scheint, komplizierte Produkte entstehen, so ist das Verhalten des Mesitylens unter denselben Umständen vollständig glatt und einfach.

Formaldehyd und Mesitylen.

Eine Mischung von 1 Tl. essigsaurem Methylen, 1 Tl. Mesitylen und 10 Tln. Eisessig wurde mit einem abgekühlten Gemenge von 10 Tln. Eisessig und dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dann unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge großer, farbloser Kristalle abgesetzt. Die ganze Masse wurde nun mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und das Extrakt der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich große, farblose, monokline Prismen, ungefähr von Würfelform, absetzten. Dieser Körper löst sich auch in Alkohol und kristallisiert daraus in derselben Form. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{24}$ (gef. C 90,1, H 9,4 ber. C 90,5, H 9,5), die Reaktion hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:



$$2\,C_9H_{12} + CH_2O = C_{19}H_{24} + H_2O,$$

und das Produkt kann kaum eine andere Konstitution haben als $C_9H_{11}\,.\,CH_2\,.\,C_9H_{11}$, d. h. es ist Dimesitylmethan. Der Körper erweicht vor dem Schmelzen, schmilzt bei 130° und erstarrt bei 62° kristallinisch. Besonders merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit der sich dieser Körper unter verschiedenen Verhältnissen bildet, die Reaktion mißlingt niemals und man könnte sowohl Mesitylen als Formaldehyd dadurch erkennen. Man braucht übrigens dazu auch nicht einmal reinen Formaldehyd anzuwenden, da ein in der Kälte dargestelltes Gemisch einer Lösung von Chromsäure in Eisessig mit einer Lösung von Holzgeist in Eisessig ebenso wirkt.

Die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe geben ebenfalls Verbindungen mit Formaldehyd, mit deren Studium ich beschäftigt bin.

Das Verhalten des Formaldehydes machte es nun wahrscheinlich, daß auch andere Aldehyde sich unter ähnlichen Bedingungen mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verbinden würden.

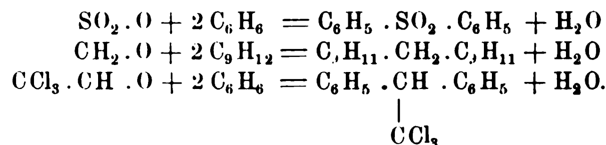
Chloral und Benzol.

Bringt man ein Gemisch von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure zusammen, so bemerkt man beim Umschütteln zunächst das Auftreten einer grünen Färbung. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Masse, man kühlt dann ab und schüttelt wieder, bis die Wärmeentwickelung aufhört. Darauf gießt man die aufschwimmende blau gefärbte Schicht ab und schüttelt

sie von neuem mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, bis sich ein Kristallbrei gebildet hat, der sich beim Umschütteln und Stehenlassen nicht mehr verändert. Nach Zusatz von Wasser wird die ausgeschiedene feste Masse zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser ausgewaschen, bis dieses sich nicht mehr trübt, und die beim Erkalten wieder fest gewordene Substanz aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Die beim Abkühlen sich ausscheidenden, glänzenden, weißen Blättchen schmelzen bei 64° und erstarren bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}Cl_3$. Die Reaktion ist also folgendermaßen verlaufen: $2\,C_6H_6 + C_2OHCl_3 = C_{14}H_{11}Cl_3 + H_2O$, und beruht, wie die Bildung des Dimesitylmethans darauf, daß der Aldehydsauerstoff mit je einem H eines der beiden Kohlenwasserstoffe Wasser bildet, während die Kohlenwasserstoffreste denselben im Aldehydmolekül ersetzen. Die beschriebene Verbindung ist also als ein Chloral zu betrachten, in welchem der Sauerstoff durch zwei Phenyle ersetzt ist, oder als ein von Chloral abgeleitetes Diphenyltrichloräthan $C(C_6H_5)_2H\,.\,CCl_3$. Man kann diesen Körper auch als ein Trichlorid der Diphenylessigsäure von Jena auffassen und damit gewinnt derselbe ein besonderes Interesse für das Studium der Benzolverbindungen. Die Reaktion des Chlorals auf Benzol verläuft übrigens ganz glatt und quantitativ, auch wirkt das Chloral auf die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe und gibt Verbindungen, welche nächstens beschrieben werden sollen. Es scheinen sich überhaupt alle Aldehyde unter geeigneten Umständen direkt mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verbinden, indessen treten dabei häufig Harze auf, welche die Untersuchung erschweren.

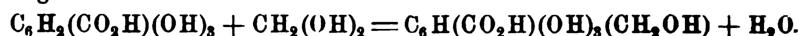
Betrachtet man die Einwirkung des Formaldehydes und des Chlorals auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, so ergibt sich die vollständigste Übereinstimmung mit dem Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen Benzol:



$$SO_2\,.\,O + 2\,C_6H_6 = C_6H_5\,.\,SO_2\,.\,C_6H_5 + H_2O$$
$$CH_2\,.\,O + 2\,C_9H_{12} = C_9H_{11}\,.\,CH_2\,.\,C_9H_{11} + H_2O$$
$$CCl_3\,.\,CH\,.\,O + 2\,C_6H_6 = C_6H_5\,.\,\underset{\displaystyle CCl_3}{\underset{|}{CH}}\,.\,C_6H_5 + H_2O.$$

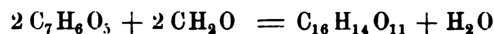
Bei der Einwirkung der Aldehyde auf Phenol scheint sich dagegen der Aldehyd wie die englische Schwefelsäure dem Benzol oder Phenol gegenüber zu verhalten. Der Formaldehyd z. B. hat bei der Einwirkung auf Phenol bis jetzt nur ein Harz gegeben, indessen weiß man ja auch, daß das Saligenin, welches nach dieser Regel entstehen müßte, bei Berührung mit Säuren sofort in Saliretin verwandelt wird. Nur bei der Pyrogallussäure wurden kristallisierte Verbindungen erhalten und diese zeigten die Zusammensetzung von Anhydriden der betreffenden Alkohole.

Demnach würde die Wirkung des Formaldehydes auf Gallussäure z. B. folgendermaßen aufzufassen sein:

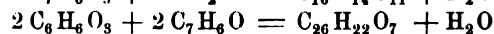


$$C_6H_2(CO_2H)(OH)_3 + CH_2(OH)_2 = C_6H(CO_2H)(OH)_3(CH_2OH) + H_2O.$$

Der so entstandene, die Alkoholgruppe enthaltende Körper würde dann, wie dies so oft vorkommt, Wasser abgeben, um die kristallisierte Verbindung zu bilden. Mit dieser Annahme stimmt die Zusammensetzung aller früher beschriebenen Verbindungen dieser Reihe überein, es kommt dabei immer auf ein Phenol ein Aldehyd:

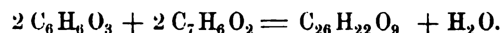


$$2\,C_7H_6O_5 + 2\,CH_2O = C_{16}H_{14}O_{11} + H_2O$$



$$2\,C_6H_6O_3 + 2\,C_7H_6O = C_{26}H_{22}O_7 + H_2O$$

Bittermandelöl



$$2\,C_6H_6O_3 + 2\,C_7H_6O_2 = C_{26}H_{22}O_9 + H_2O.$$

Salicylaldehyd

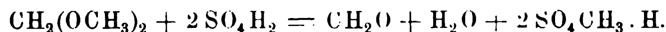
70. Über die Verbindungen der Aldehyde und Alkohole mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Vierte Mitteilung.

(Straßburg; Ber. 6, 220 [1873].)

I. Formaldehyd und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Bei den in der vorigen Mitteilung [1]) beschriebenen Kondensationen des Formaldehydes mit aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte anstatt des reinen Aldehydes die Essigsäureverbindung desselben angewendet werden, weil die konzentrierte Schwefelsäure die Essigsäure schon in der Kälte abspaltet. Es hat sich nun gezeigt, daß das Acetal des Formaldehydes, das Methylal, ebenso wirkt und schon in der Kälte ein Verhalten zeigt, welches es wahrscheinlich macht, daß der Aldehyd durch die konzentrierte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, etwa nach folgender Gleichung:



$$CH_2(OCH_3)_2 + 2\,SO_4H_2 = CH_2O + H_2O + 2\,SO_4CH_3 . H.$$

Dabei tritt weder gasförmiger noch fester Formaldehyd auf, vermutlich weil sich eine Verbindung desselben mit Schwefelsäure bildet, entsprechend dem Chloralsulfat, mit dessen Untersuchung Herr Grabowski beschäftigt ist. Erwärmt man die Mischung von Methylal und konzentrierter Schwefelsäure, so entwickelt sich der stechende Geruch des Aldehydes, und es bildet sich ein Sublimat von der festen Modifikation desselben.

Die Verbindungen des Formaldehydes werden durch dies Verhalten des Methylals viel leichter zugänglich gemacht, da man es nach Malagutis Vorschrift durch Destillation von Holzgeist, Schwefelsäure

[1]) Ber. 5, 1094.

und Braunstein pfundweise bereiten kann; ich bin daher auch imstande gewesen, die in der vorigen Mitteilung angedeuteten Verbindungen desselben in größeren Quantitäten zu bereiten und genauer zu studieren.

Formaldehyd und Benzol.

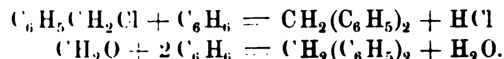
Ein Gemisch von 40 g Methylal, 120 g Benzol und 400 g Eisessig wurde mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure versetzt, bis sich der größte Teil des Benzols als leichtere Schicht abgeschieden hatte, und dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Zu der dunkelroten Flüssigkeit wurden dann 2000 g Schwefelsäure in zuerst kleinen, später größeren Portionen unter sorgfältigem Abkühlen zugesetzt, die Masse nach einigen Stunden in Wasser gegossen, mit Äther durchgeschüttelt, und das ätherische Extrakt nach dem Abfiltrieren von einer geringen Menge eines unlöslichen, braunen Harzes der Destillation unterworfen. Hierbei wurden dreierlei Produkte erhalten:

1. Diphenylmethan, welches nach einmaligem Fraktionieren vollständig erstarrte und alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des nach Zincke dargestellten Benzylbenzols besitzt.

2. Ein Kohlenwasserstoff, der bei einer höheren Temperatur überging und sofort zu einer Masse großer Kristalle erstarrte. Beim Umkristallisieren derselben aus Alkohol wurden anfangs auch große Kristalle erhalten, nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation schied sich der Körper aber in feinen, weißen Blättchen aus, die auch bei Anwendung von ziemlich viel Alkohol die Flüssigkeit zu einer festen, weißen Masse erstarren ließen und bei 83 bis 84° schmelzen. Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, daß dieser Körper identisch ist mit dem von Zincke[1]) jüngst als Kohlenwasserstoff I beschriebenen Produkte der Einwirkung von Benzylchlorür auf Benzol; ich beabsichtige daher, denselben auch nicht weiter zu untersuchen, in der Voraussetzung, daß dies von Zincke geschehen wird.

3. Ein noch höher siedender Kohlenwasserstoff, der undeutlich kristallinisch erstarrt, aus Alkohol in krümligen Kristallen kristallisiert und daher wahrscheinlich ein Gemenge ist.

Vergleicht man nun das Ergebnis dieser Reaktion mit dem Vorgang, welcher nach Zincke bei der Einwirkung des Benzylchlorürs auf Benzol stattfindet, so stellt sich eine vollständige Übereinstimmung heraus. Das erste Produkt ist in beiden Fällen Diphenylmethan:

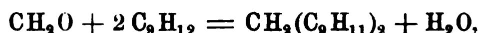


$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + HCl$$
$$CH_2O + 2\,C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Auch das unter 2 besprochene Gemenge scheint identisch mit dem höher siedenden Produkte der Zinckeschen Reaktion zu sein, nur daß in unserem Falle der von diesem Chemiker mit I bezeichnete Kohlen-

[1]) Ber. 6, 119.

wasserstoff zu überwiegen scheint, da derselbe viel leichter rein erhalten werden kann. Die Ausbeute ist ziemlich beträchtlich, aus den 40 g Methylal wurden 15 g reines Benzylbenzol und 10 g von dem reinen Kohlenwasserstoff I erhalten. Erinnert man sich ferner an die Bildung des Dimesitylmethans, welche nach folgender Gleichung stattfindet:

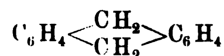


$$CH_2O + 2\,C_9H_{12} = CH_2(C_9H_{11})_2 + H_2O,$$

so kann die Art und Weise der Einwirkung des Formaldehydes auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als festgestellt betrachtet werden.

Formaldehyd und Diphenylmethan.

Von besonderem Interesse für die Untersuchung der Einwirkung des Formaldehydes auf Benzol war es, diesen Körper mit dem ersten Reaktionsprodukt, dem Diphenylmethan, zusammenzubringen, um zu sehen, ob der daraus resultierende Körper unter den Nebenprodukten der ersten Reaktion vorhanden wäre. Diphenylmethan verbindet sich mit dem Formaldehyd unter ähnlichen Bedingungen wie das Benzol und liefert einen aus Alkohol in Blättchen kristallisierenden, ungefähr bei 90° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der verschieden von dem Kohlenwasserstoff I ist. Seine Formel kann wohl nur durch



$$C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_4$$

oder durch



$$C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_5$$

ausgedrückt werden; mir ist wegen des hohen Siedepunktes die letztere Formel wahrscheinlicher.

Formaldehyd und Diphenyl

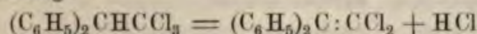
geben einen aus Chloroform in kleinen Kristallen anschießenden Kohlenwasserstoff, der in Arbeit ist.

Bemerkenswert ist bei den besprochenen Reaktionen die Leichtigkeit, mit der der Formaldehyd in die verschiedenen Kohlenwasserstoffe eingreift, wodurch man gezwungen ist, die Schwefelsäure mit viel Eisessig zu verdünnen, um die Bildung komplizierter harzartiger Produkte zu vermeiden. Es gleicht hiernach die Wirkung des Formaldehydes bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mehr dem Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure als dem der englischen. Der Eintritt von Kohlenwasserstoffen in das Benzol beeinträchtigt die Reaktion nicht, soweit der Versuch angestellt werden konnte, die Substitution von einem Chlor oder Brom läßt sie langsamer verlaufen, Nitrobenzol, Anilin und chlorreichere Substitutionsprodukte, sowie Benzoesäure wirken nicht auf Formaldehyd.

II. Substitutionsprodukte des Aldehyds und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Chloral und Benzol.

Die in der vorigen Mitteilung beschriebene Verbindung von Chloral und Benzol zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung nach folgender Gleichung:



$$(C_6H_5)_2CHCCl_3 = (C_6H_5)_2C:CCl_2 + HCl$$

und gibt das Diphenyldichloräthylen, welches aus Alkohol in großen, sehr flachen Prismen kristallisiert, die bei 80° schmelzen. Diese Reaktion findet bei allen ähnlichen Verbindungen mit großer Leichtigkeit statt.

Dichloraldehyd und Benzol.

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man Dichloracetal mit Benzol und Schwefelsäure. Der Körper kristallisiert sehr leicht und verhält sich ganz wie die Chloralverbindung. Bromacetal soll in derselben Weise behandelt werden. In Arbeit sind ferner noch folgende, prachtvoll kristallisierende Verbindungen, die sich alle ganz ähnlich verhalten:

Toluol und Chloral,
Monochlorbenzol und Chloral,
Monobrombenzol und Chloral,
Benzol und Bromal.

Die Verbindung von Xylol und Chloral scheint nicht zu kristallisieren. Aldehyd und Acetal wirken nicht in der beschriebenen Weise, wahrscheinlich weil der Aldehyd zu schnell von der Schwefelsäure zersetzt wird.

Unter den kohlenstoffreicheren Aldehyden wirkt das Crotonchloral ebenso wie Chloral unter Bildung einer ausgezeichnet schön kristallisierenden Substanz. Hiernach dürfte die Beständigkeit des Aldehydes gegen Schwefelsäure eine Bedingung für das Gelingen der Reaktion sein. Allein genügt diese Einschränkung jedoch nicht, da der phenylierte Formaldehyd, d. h. das Bittermandelöl, gegen Schwefelsäure beständig ist, aber doch nicht oder nur sehr schwach auf das Benzol wirkt.

III. Alkohole und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Alkohole vereinigen sich unter denselben Bedingungen mit den Kohlenwasserstoffen wie die Aldehyde und zwar mit besonderer Leichtigkeit der Allylalkohol. Bringt man Allylalkohol und Eisessig mit Benzol oder den Homologen desselben zusammen, so erhält man auf Zusatz von Schwefelsäure eine schmierige Masse, die bei der Destillation sehr hoch siedende, nicht kristallisierbare Kohlenwasserstoffe liefert. Besonders glatt verhält sich das Mesitylen gegen Allylalkohol. Das Hauptprodukt

ist ein dickflüssiger Kohlenwasserstoff, der etwa bei dem Siedepunkte des Quecksilbers übergeht. Daneben bildet sich ein fester, aus Aceton kristallisierender in geringer Menge.

Äthyl- und Methylalkohol, mit Benzol und Schwefelsäure gemischt, geben ähnliche, hoch siedende, flüssige Kohlenwasserstoffe, jedoch in nicht großer Menge. Was den Vorgang bei diesen Reaktionen betrifft, so liegt der Gedanke sehr nahe, daß er unter anderen durch folgende Gleichung ausgedrückt werden könne:

$$C_6H_6 + 6\,CH_3OH = C_6(CH_3)_6 + 6\,H_2O.$$

wodurch diese Reaktion der von Hofmann bei hohen Temperaturen beobachteten Bildung von Homologen des Anilins entsprechen würde. Da aber auch einige experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden sind, so enthalte ich mich vorläufig einer bestimmten Äußerung und möchte nur die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung ankündigen.



71a. Guido Goldschmiedt: Über die Verbindungen von Bromal und Chloral mit Benzol.

(Straßburg; Ber. 6, 985 [1873].)

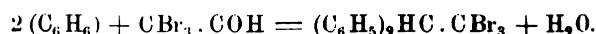
Diphenyltribromäthan.

Bringt man Bromal und Benzol, im Verhältnis von 1 zu 2 Mol. mit etwa dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure zusammen, so färbt sich das Gemenge zunächst orangegelb und geht durch Braun in ein schmutziges Grün über. Gleichzeitig findet, besonders wenn kein Überschuß von Benzol angewandt wurde, welches die entstandene Verbindung in Lösung erhält, eine Ausscheidung von manchmal ziemlich großen Kristallen statt. Die Reaktion ist meistens erst nach zwei bis drei Tagen beendet, woraus es sich erklärt, daß dabei keine Wärmeentwickelung bemerkbar wird; gegen Ende derselben entweicht Bromwasserstoffsäure. Nachdem die Masse breiig geworden ist, wird sie in Wasser gegossen, der sich ausscheidende Kristallkuchen zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle, umkristallisiert. Die dabei erhaltenen Kristalle bestehen aus Nadeln oder Blättchen; zur Analyse wurden dieselben nochmals umkristallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{11}Br_3$
C	40,27	40,20	—	40,09
H	2,92	2,79	—	2,62
Br	—	—	57,16	57,28

Der Körper ist also Diphenyltribromäthan und ist entstanden nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_6H_6) + CBr_3.COH = (C_6H_5)_2HC.CBr_3 + H_2O.$$



Das in den Mutterlaugen enthaltene gelbe Öl, welches sehr schwer zu entfernen ist, vermindert die im übrigen sehr gute Ausbeute.

Das Diphenyltribromäthan schmilzt bei 89°; es löst sich leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heißem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Anilin; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, beim Erhitzen mit Kalk tritt sehr deutlich Diphenylgeruch auf. Aus Äther habe ich sehr schöne, wasserhelle, 5 bis 6 mm lange Prismen erzielt.

Herrn Dr. Hintze, welcher mit einer ausführlichen kristallographisch-optischen Untersuchung dieser und analoger Verbindungen beschäftigt ist, verdanke ich folgende Angaben:

Kristallsystem: Monoklinisch.

Achsenverhältnis: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b) zu Vertikale (c),

$$a:b:c = 0{,}60708:1:0{,}60483.$$

Achsenschiefe (γ) = 100° 31′.

Flächenzeichen: ∞P, ∞Ᵽ∞, ∞Ᵽ∞, ∞Ᵽ2, Ᵽ∞, 2Ᵽ∞.

Diphenyltrichloräthan.

Diese Verbindung, deren Darstellung vor kurzem[1]) von Herrn Prof. Baeyer beschrieben worden ist, zeigt in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel vollkommene Übereinstimmung mit der eben beschriebenen Bromverbindung. Auch sie zersetzt sich beim Erhitzen und gibt, mit Kalk geglüht, den Diphenylgeruch. Meßbare Kristalle konnten davon bisher nicht erhalten werden, sondern immer nur und aus den verschiedensten Lösungsmitteln ganz kleine, dünne Blättchen.

Diphenyldibromäthylen.

Kocht man Diphenyltribromäthan einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge am aufsteigenden Kühler und gießt die Masse dann in Wasser, so scheiden sich darin gleich kleine, glänzende Nadeln aus, die aus Äther-Alkohol in prachtvollen, manchmal über einen Zoll langen Nadeln kristallisieren, sich aber leider nicht zur Messung eigneten. Die getrocknete Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_2$
C	49,79	49,85	—	49,70
H	3,16	3,29	—	2,96
Br	—	—	46,46	47,34

Das Diphenyldibromäthylen schmilzt bei 83° und siedet, unter nur sehr geringer Zersetzung, über 300°; genau konnte der Siedepunkt nicht bestimmt werden, weil hierzu das vorhandene Material nicht aus-

[1]) Ber. 5, 1098.

reichend war. Von Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff wird es leicht, weniger von Benzol und Alkohol gelöst.

Bei der Einwirkung von vielen Körpern auf Diphenyltribromäthan bildet sich das Diphenyldibromäthylen mehr oder weniger leicht, aber es entsteht auch schon bei der trockenen Destillation des ersteren. Das ölige Destillat erstarrt nach einiger Zeit beinahe vollständig, und die Kristalle besitzen den Schmelzpunkt der auf das Äthylen zu beziehenden Verbindung.

Alkoholisches Ammoniak wirkt wie alkoholische Kalilauge auf Diphenyltribromäthan ein, wenn es mit demselben im zugeschmolzenen Rohre auf 140 bis 150° erhitzt wird.

Diphenyltribromäthan wurde mit essigsaurem Silber und etwas Eisessig in ein Rohr gesperrt und mehrere Stunden auf 140 bis 150° erhitzt; der nach dem Öffnen des Rohres aus der Masse durch Äther extrahierte Körper hatte den Schmelzpunkt 83° und folgende Zusammensetzung, die dem Diphenyldibromäthylen zukommt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_2$
C	49,72	49,70
H	3,26	2,96

Der Vorgang wird also ausgedrückt durch die Gleichung:



$$(C_6H_5)_2HC.CBr_3 + C_2H_3O_2Ag = (C_6H_5)_2C:CBr_2 + BrAg + C_2H_4O_2$$

Addition von Brom zu Diphenyldibromäthylen findet nicht statt, selbst wenn man es mit demselben in Lösung von Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre auf 140° erhitzt.

Diphenyldichloräthylen.

Herr Prof. Baeyer hat bereits mitgeteilt[1], daß bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Diphenyltrichloräthan dieser Körper entstehe; er entsteht daraus auch bei der trockenen Destillation.

Diphenyldichloräthylen ist beinahe ohne Zersetzung destillierbar; es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und Benzol. Aus heißem Alkohol schießt es in bis über einen Zoll langen, flachen Prismen, aus kalter, nicht zu konzentrierter, alkoholischer Lösung in sehr schön ausgebildeten kurzen Säulen an. Aus einer Lösung von Äther-Alkohol wird es in Gestalt sehr langer Nadeln erhalten. Diese drei Kristalltypen zeigen identische, dem monoklinischen Systeme angehörende Formen; die näheren Angaben über die Kristallgestalt sollen später mitgeteilt werden.

Jodkalium, mit einer alkoholischen Lösung von Diphenyltrichloräthan acht Tage lang am aufsteigenden Kühler gekocht, hatte nicht eingewirkt; nach dem Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohre war Salzsäure ausgetreten, während der Alkohol vollständig zu Äther umgewandelt war.

---

[1]) Ber. 6, 223.

Da **Berthelot** gefunden hat, daß Jodkalium [1]) selbst bei 360° den Alkohol unverändert läßt, Bromäthyl [2]) aber eine verhältnismäßig sehr große Menge ätherifiziert, so ist in diesem Falle die Ätherbildung dem bei dem Versuche entstehenden Jodäthyl zuzuschreiben.

Cyankalium hat beim Kochen mit Diphenyltrichloräthan in alkoholischer Lösung auch die Bildung des Äthylens veranlaßt; es entwich dabei Blausäure; da die Einwirkung eine sehr langsame ist, kann vielleicht in Fällen, wo alkoholisches Kali zu energisch einwirkt, zur Salzsäureabspaltung mit Vorteil Cyankalium angewendet werden.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diphenyltribromäthan.

Da bei Einwirkung von Jodwasserstoff allein, wahrscheinlich infolge zersetzender Wirkung des dabei sich ausscheidenden Jods, immer harzige Produkte entstanden, wurden die Versuche unter Zusatz von amorphem Phosphor angestellt. Nachdem 5 g der Substanz mit 20 g Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und $1^1/_2$ g rotem Phosphor mehrere Stunden einer Temperatur von 170° ausgesetzt waren, zeigte sich in der Röhre ein auf der Säure schwimmendes Öl; dasselbe wurde gewaschen und durch Äther vom Phosphor getrennt. Nach dem Verdampfen des Äthers erstarrte ein Teil des öligen Rückstandes; die Kristalle hatten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 80°. Einige später aus dem Öle noch abgeschiedene, schön ausgebildete Kristalle hatten genau denselben Schmelzpunkt und wurden von Dr. **Hintze** kristallographisch bestimmt:

Kristallsystem: Monoklinisch.
Achsenverhältnis: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b) zu Vertikale (c).
$a : b : c = 1,2221 : 1 : 0,42465$.
Achsenschiefe (γ) $= 105^0\, 21'\, 40''$.
Flächenzeichen: ∞P, $\infty \mathcal{P} \infty$, $\mathcal{P} \infty$.

Leider war das Präparat nur zu **einer** Verbrennung ausreichend, infolge welcher ich, besonders wegen der so nahe liegenden Schmelzpunkte, es unentschieden lassen muß, ob dasselbe Diphenyldibromäthan oder Diphenyldibromäthylen ist, obwohl die gefundenen Zahlen der prozentischen Zusammensetzung des ersteren näher stehen. Übrigens hoffe ich noch meßbare Kristalle von Diphenyldibromäthylen zu erzielen, deren Bestimmung zeigen wird, welche von den beiden Verbindungen hier vorliegt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}Br_2$	für $C_{14}H_{10}Br_2$
C	49,20	49,41	49,70
H	3,91	3,53	2,96

[1]) Jahresber. **1852**, 560. — [2]) Jahresber. **1854**, 558.

Bei einem unter übrigens gleichen Umständen angestellten Versuche wurde sieben bis acht Stunden auf 210° erhitzt und nur jenes flüssige Reduktionsprodukt erhalten; eine Analyse desselben gab Zahlen, welche in der Mitte liegen zwischen den für die Formeln $C_{14}H_{11}Br$ und $C_{14}H_{14}$ berechneten, und es kann also wohl als Gemenge dieser beiden Verbindungen betrachtet werden, die aber wegen der geringen Menge des Materials nicht getrennt werden konnten. Das Gemenge fing bei 260° zu sieden an; das Destillat wurde teilweise bei gewöhnlicher Temperatur, aber selbst in Kältemischungen nicht vollständig fest.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Diphenyltribromäthan.

In der Hoffnung, auf bequemere Art zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, als durch noch stärkeres Erhitzen mit Jodwasserstoff im Rohre, wurde eine alkoholische Lösung von Diphenyltribromäthan während drei bis vier Wochen der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen. Die vom Quecksilber hierauf entfernte Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt, mit Äther geschüttelt und vom ätherischen Auszug, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, der Äther abgezogen. Das zurückbleibende Öl ging, wiederholt aus kleinen Kölbchen destilliert, jedesmal beinahe konstant bei 267° als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die in Kältemischungen nicht fest wurde. Da die Substanz nach einer Analyse noch etwas Brom enthielt, wurde sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Natrium digeriert, wobei sich braune Tröpfchen am Boden des Gefäßes absetzten. Die destillierte Flüssigkeit gab jetzt nach dem Verbrennen mit Kalk auf Zusatz von Silberlösung nur eine ganz schwache Trübung von Bromsilber.

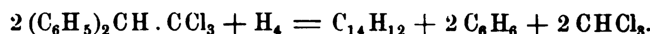
Ich habe, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß das Diphenyltrichloräthan sich ganz ähnlich gegen Natriumamalgam verhält, von dem es nur etwas langsamer angegriffen wird als die entsprechende Bromverbindung, diesen Versuch mit demselben, als viel leichter in größeren Mengen zugänglich, wiederholt; auch das Diphenyldichloräthylen habe ich der Behandlung mit Natriumamalgam unterzogen und hoffe, bald über den Erfolg dieser Versuche und über die Eigenschaften der dabei entstehenden Verbindungen Näheres mitteilen zu können.

Einwirkung von Zinkstaub auf Diphenyltrichloräthan.

Eine an einem Ende geschlossene Verbrennungsröhre, die mit einem Gemenge von Diphenyltrichloräthan, dem eine Schicht reinen Zinkstaubes vorlag, gefüllt war, wurde zur Rotglut erhitzt. Es destillierte in dem vorderen Teil der Röhre eine sehr schnell erstarrende Flüssigkeit, während sich in der Vorlage einige flüssig bleibende Tropfen ansammelten, die zugleich nach Benzol und Diphenyl rochen, aber zur Untersuchung nicht hinreichend waren. Das kristallinische Produkt

schied sich aus heißem Alkohol in schönen großen Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 120° lag. Der Körper verbindet sich direkt mit Brom zu einer bei 235° schmelzenden, aus ätherischer Lösung sich in kleinen, seidenglänzenden Nadeln abscheidenden Verbindung. Diese Eigenschaften, sowie das übereinstimmende Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Lösungsmittel, ferner eine Analyse, die zur Formel $C_{14}H_{12}$ führte, lassen keinen Zweifel darüber, daß der Kohlenwasserstoff identisch mit Stilben sei.

Wie die Reaktion verläuft, wird sich wohl feststellen lassen, nachdem die dabei auftretenden Nebenprodukte untersucht worden sind. Möglich ist, daß aus 2 Mol. Diphenyltrichloräthan sich diejenigen Kohlenstoffatome, an welche die Phenylgruppen gebunden gedacht werden müssen, mit je einem Phenyl und einem H zu Stilben vereinigen, während die beiden anderen Phenylgruppen Benzol oder Diphenyl bilden würden. Die Gruppe CCl_3 würde dann zunächst Chloroform geben, so daß die Reaktion vielleicht in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



$$2\,(C_6H_5)_2CH\,.\,CCl_3 + H_4 = C_{14}H_{12} + 2\,C_6H_6 + 2\,CHCl_3.$$

Bei der großen Leichtigkeit aber, mit welcher diese Verbindung Salzsäure abspaltet, ist es nicht unwahrscheinlich, daß das gebildete Diphenyläthylen erst, vielleicht infolge der hohen Temperatur, in das isomere Stilben übergeht. Ich werde durch weitere Versuche festzustellen suchen, welche der beiden Annahmen dem Vorgange wirklich entspricht.

Vielleicht gelingt es durch Anwendung dieser Reaktion auf dem Diphenyltrichloräthan ähnlich konstituierte Körper, eine Reihe von Kohlenwasserstoffen darzustellen, denen die Konstitution des Stilbens zugrunde läge.

---

71 b. E. Hepp: Über die Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol.

(Straßburg; Ber. **6**, 1439 [1873].)

Nach den Untersuchungen von Herrn Prof. Baeyer verbinden sich Chloral und Dichloraldehyd mit Benzol zu Diphenyltri- und -dichloräthan. $CCl_3CH(C_6H_5)_2$ und $CHCl_2\,.\,CH(C_6H_5)_2$ [1]); mit Aldehyd war es dagegen unmöglich, eine Verbindung zu erhalten. Dies ist um so merkwürdiger, als sich der Formaldehyd sehr leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vereinigt, aus welcher Quelle er auch stammen mag, sei es aus essigsaurem Methylen, aus Methylal oder, nach einer unveröffentlichten Beobachtung, aus dem von Henry zuerst dargestellten

[1]) Ber. 5, 1098.

Bei einem unter übrigens gleichen Umständen angestellten Versuche wurde sieben bis acht Stunden auf 210° erhitzt und nur jenes flüssige Reduktionsprodukt erhalten; eine Analyse desselben gab Zahlen, welche in der Mitte liegen zwischen den für die Formeln $C_{14}H_{11}Br$ und $C_{14}H_{14}$ berechneten, und es kann also wohl als Gemenge dieser beiden Verbindungen betrachtet werden, die aber wegen der geringen Menge des Materials nicht getrennt werden konnten. Das Gemenge fing bei 260° zu sieden an; das Destillat wurde teilweise bei gewöhnlicher Temperatur, aber selbst in Kältemischungen nicht vollständig fest.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Diphenyltribromäthan.

In der Hoffnung, auf bequemere Art zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, als durch noch stärkeres Erhitzen mit Jodwasserstoff im Rohre, wurde eine alkoholische Lösung von Diphenyltribromäthan während drei bis vier Wochen der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen. Die vom Quecksilber hierauf entfernte Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt, mit Äther geschüttelt und vom ätherischen Auszug, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, der Äther abgezogen. Das zurückbleibende Öl ging, wiederholt aus kleinen Kölbchen destilliert, jedesmal beinahe konstant bei 267° als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die in Kältemischungen nicht fest wurde. Da die Substanz nach einer Analyse noch etwas Brom enthielt, wurde sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Natrium digeriert, wobei sich braune Tröpfchen am Boden des Gefäßes absetzten. Die destillierte Flüssigkeit gab jetzt nach dem Verbrennen mit Kalk auf Zusatz von Silberlösung nur eine ganz schwache Trübung von Bromsilber.

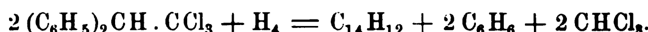
Ich habe, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß das Diphenyltrichloräthan sich ganz ähnlich gegen Natriumamalgam verhält, von dem es nur etwas langsamer angegriffen wird als die entsprechende Bromverbindung, diesen Versuch mit demselben, als viel leichter in größeren Mengen zugänglich, wiederholt; auch das Diphenyldichloräthylen habe ich der Behandlung mit Natriumamalgam unterzogen und hoffe, bald über den Erfolg dieser Versuche und über die Eigenschaften der dabei entstehenden Verbindungen Näheres mitteilen zu können.

Einwirkung von Zinkstaub auf Diphenyltrichloräthan.

Eine an einem Ende geschlossene Verbrennungsröhre, die mit einem Gemenge von Diphenyltrichloräthan, dem eine Schicht reinen Zinkstaubes vorlag, gefüllt war, wurde zur Rotglut erhitzt. Es destillierte in dem vorderen Teil der Röhre eine sehr schnell erstarrende Flüssigkeit, während sich in der Vorlage einige flüssig bleibende Tropfen ansammelten, die zugleich nach Benzol und Diphenyl rochen, aber zur Untersuchung nicht hinreichend waren. Das kristallinische Produkt

schied sich aus heißem Alkohol in schönen großen Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 120° lag. Der Körper verbindet sich direkt mit Brom zu einer bei 235° schmelzenden, aus ätherischer Lösung sich in kleinen, seidenglänzenden Nadeln abscheidenden Verbindung. Diese Eigenschaften, sowie das übereinstimmende Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Lösungsmittel, ferner eine Analyse, die zur Formel $C_{14}H_{12}$ führte, lassen keinen Zweifel darüber, daß der Kohlenwasserstoff identisch mit Stilben sei.

Wie die Reaktion verläuft, wird sich wohl feststellen lassen, nachdem die dabei auftretenden Nebenprodukte untersucht worden sind. Möglich ist, daß aus 2 Mol. Diphenyltrichloräthan sich diejenigen Kohlenstoffatome, an welche die Phenylgruppen gebunden gedacht werden müssen, mit je einem Phenyl und einem H zu Stilben vereinigen, während die beiden anderen Phenylgruppen Benzol oder Diphenyl bilden würden. Die Gruppe CCl_3 würde dann zunächst Chloroform geben, so daß die Reaktion vielleicht in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



$$2\,(C_6H_5)_2CH\,.\,CCl_3 + H_4 = C_{14}H_{12} + 2\,C_6H_6 + 2\,CHCl_3.$$

Bei der großen Leichtigkeit aber, mit welcher diese Verbindung Salzsäure abspaltet, ist es nicht unwahrscheinlich, daß das gebildete Diphenyläthylen erst, vielleicht infolge der hohen Temperatur, in das isomere Stilben übergeht. Ich werde durch weitere Versuche festzustellen suchen, welche der beiden Annahmen dem Vorgange wirklich entspricht.

Vielleicht gelingt es durch Anwendung dieser Reaktion auf dem Diphenyltrichloräthan ähnlich konstituierte Körper, eine Reihe von Kohlenwasserstoffen darzustellen, denen die Konstitution des Stilbens zugrunde läge.

71b. E. Hepp: Über die Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol.

(Straßburg; Ber. 6, 1439 [1873].)

Nach den Untersuchungen von Herrn Prof. Baeyer verbinden sich Chloral und Dichloraldehyd mit Benzol zu Diphenyltri- und -dichloräthan. $CCl_3CH(C_6H_5)_2$ und $CHCl_2.CH(C_6H_5)_2$ [1]); mit Aldehyd war es dagegen unmöglich, eine Verbindung zu erhalten. Dies ist um so merkwürdiger, als sich der Formaldehyd sehr leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vereinigt, aus welcher Quelle er auch stammen mag, sei es aus essigsaurem Methylen, aus Methylal oder, nach einer unveröffentlichten Beobachtung, aus dem von Henry zuerst dargestellten

[1]) Ber. 5, 1098.

einfach gechlorten. essigsauren Methyläther [1]). Unter den Umständen war es von Interesse, das Verhalten von Monochloraldehyd gegen Benzol zu studieren.

Außer auf synthetischem Wege kann man bis jetzt auf zwei verschiedene Weisen zum Monochloraldehyd gelangen: aus Monochloracetal nach Liebens Vorgange [2]), oder aus Bichloräther nach den übereinstimmenden Angaben von Abeljanz [3]) und Jacobsen [4]). Zu den folgenden Versuchen wurde nur der Bichloräther benutzt, der sich nach Liebens Vorschrift [5]) leicht in beliebigen Mengen darstellen läßt.

Bringt man konzentrierte Schwefelsäure zu einer Mischung von 1 Mol. Bichloräther und 2 Mol. Benzol, so trübt sich die Flüssigkeit und das Benzol scheidet sich als hellrot gefärbte Schicht auf der Oberfläche aus. Man fährt nun fort mit dem Zusatz von Schwefelsäure unter fortwährendem Schütteln und zeitweisem Abkühlen, bis die Reaktion zu Ende ist, wobei Ströme von Salzsäure entweichen und die Farbe vom Hellroten bis ins Dunkelbraune übergeht, läßt einen Tag stehen und gießt die Masse in Wasser. Es wird so ein Öl gebildet, das bis jetzt nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte, aber sicher der Hauptmasse nach aus der gewünschten Verbindung $CH_2Cl—CH(C_6H_5)_2$ besteht.

Wenn man nämlich dieses Öl mit Äther aufnimmt, den Äther nach dem Trocknen wieder abzieht und die zurückgebliebene pechartige Masse der trockenen Destillation unterwirft, so entweichen Ströme von Salzsäure. und man bekommt beträchtliche Quantitäten von Stilben. das durch seinen Schmelzpunkt 120°, durch den Schmelzpunkt des Bromadditionsproduktes 235° und durch die Bildung von Tolan beim Erhitzen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge als solches charakterisiert wurde.

Statt des gewünschten Kohlenwasserstoffes $CH_2{=}C(C_6H_5)_2$ hat sich also bei der trockenen Destillation ein Isomeres, das Stilben $CH(C_6H_5){=}CH(C_6H_5)$, durch molekulare Umlagerung gebildet. Ob diese Umlagerung aber unter allen Umständen bei der HCl-Abspaltung stattfindet, ober ob sie eine Folge der höheren Temperatur ist, muß späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Jedenfalls steht die Reaktion im nahen Zusammenhang mit der von Herrn G. Goldschmiedt [6]) beobachteten Bildung von Stilben bei der Reduktion von Diphenyltrichloräthan mit Zinkstaub, wenn man sich denkt, daß dabei zuerst 2 At. Chlor durch 2 At. Wasserstoff ersetzt werden. Es ist also ein zweiter Weg geöffnet, um zu den Homologen des Stilbens zu gelangen, und ich hoffe, nächstens in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Goldschmiedt darüber berichten zu können.

---

[1]) Ber. 6, 739. — [2]) Ann. chim. phys. (3) 52, 313. — [3]) Lieb. Ann. 162. 197. — [4]) Ber. 4, 216. — [5]) Lieb. Ann. 146, 181—184. — [6]) Ber. 6, 990.

71c. Guido Goldschmiedt: Über das Diphenyläthan.

(Straßburg; Ber. 6, 1501 [1873].)

Durch Reduktion des Diphenyltribromäthans mit Jodwasserstoffsäure habe ich, wie bereits mitgeteilt[1]), ein Gemenge des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{14}$ mit dessen einfachen Bromsubstitutionsprodukten erhalten, durch Reduktion mit Natriumamalgam denselben Kohlenwasserstoff, mit Spuren bromhaltiger Verbindungen verunreinigt. Es ist nun gelungen, das Diphenyläthan im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen, durch Reduktion des Diphenyltrichloräthans. Dasselbe wurde nahezu fünf Monate unter Alkohol mit Natriumamalgam in Berührung gelassen, wobei die Temperatur während des größten Teiles der Zeit auf 30 bis 40° erhalten wurde. Aus der Masse wurde ein Öl gewonnen, welches über 300° siedete und noch Chlor enthielt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohre auf 210° und Digestion des wiedergewonnenen Öles mit metallischem Natrium auf dem Wasserbade konnte alles Chlor entfernt werden. Der Kohlenwasserstoff ging nun ohne Rückstand zwischen 268 bis 271° über. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}$
C	92,37	92,31
H	7,76	7,69

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{14}H_{14}$, und seiner Entstehung nach kann ihm wohl keine andere Konstitution zugesprochen werden, als durch die Formel $(C_6H_5)_2HC—CH_3$ ausgedrückt wird. Er ist also als Äthan zu betrachten, in dem zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Benzolreste vertreten sind.

Das Diphenyläthan erstarrt, wenn es vollkommen rein ist, in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis zu einer weißen Kristallmasse, die bei gewöhnlicher Temperatur bald wieder zerfließt. Im flüssigen Zustande ist es ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von hohem spezifischen Gewichte und sehr angenehmem Geruch.

Bei einer Portion des mit Natriumamalgam behandelten Diphenyltrichloräthans wurde die Einwirkung des ersteren unterbrochen, während sich noch Kristalle in der Flüssigkeit befanden, um wo möglich ein intermediäres Reduktionsprodukt zu gewinnen. Die herausgenommenen Kristalle bestanden aus Nadeln und zeigten nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 79°. Sowohl das Diphenyldichloräthan, welches Prof. Baeyer[2]) beschrieben hat, und welches Blättchen bildet, als das Diphenyldichloräthylen schmilzt bei 80°. Ich hielt es nicht mehr für nötig, die Verbindung zu analysieren, da die

[1]) Ber. 6, 989. — [2]) Ber. 6, 233.

kristallographische Vergleichung der gut ausgebildeten Kristalle mit dem ebenfalls sehr schön kristallisierenden Diphenyldichloräthylen, die Herr Dr. Hintze vorzunehmen so freundlich war, die zweifellose Identität der beiden Präparate ergab. Ich lasse die mir darüber mitgeteilten Angaben folgen:

Diphenyldichloräthylen: Kristallsystem: Monoklinisch.
Achsenverhältnis: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b) zu Vertikale (c).
$a:b:c = 1{,}3367:1:1{,}7588$.
Achsenschiefe (γ) $= 119^0\,49'$.
Flächenzeichen: oP, $\infty P\infty$, $+\frac{1}{2}P\infty$, $+P$, $+\frac{2}{3}P$, $+2P4$.

Die Kristalle sind nach der Symmetrieachse ausgebildet. Zwillinge nach der Basis.

Das Natriumamalgam wirkt hiernach auf Diphenyltrichloräthan in der Weise ein, daß durch das entstehende Natriumalkoholat zunächst Salzsäure abgespalten wird. Unter gleichzeitiger Addition von Wasserstoff schreitet dann die Reduktion fort. Aus diesem Verhalten war zu schließen, daß Diphenyldichloräthylen bei der Reduktion mit Natriumamalgam auch den Kohlenwasserstoff der Äthanreihe geben werde, was durch den Versuch seine Bestätigung fand.

In der Hoffnung, Diphenylessigsäure zu erhalten, wurde der Kohlenwasserstoff mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure gekocht. Außer etwas Benzoesäure konnte im Oxydationsprodukt nichts als Benzophenon vom Schmelzpunkt 48⁰ nachgewiesen werden. Dies Entstehen von Benzophenon bei Oxydation des Diphenyläthans mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wäre der Bildung von Benzoesäure bei gleicher Behandlung des Äthylbenzols zu vergleichen, indem in beiden Fällen jenes Kohlenstoffatom abgespalten wird, welches nicht mit einem Benzolreste in direkter Bindung ist. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, daß das primäre Oxydationsprodukt des Diphenyläthans doch Diphenylessigsäure sei, da letztere nach Jenas [1]) Versuchen bei Behandlung mit dem erwähnten Oxydationsgemisch selbst Benzophenon liefert. Leider fehlte es mir an Material, um weitere Versuche in dieser Richtung machen zu können. Bei der Destillation von Diphenyltrichloräthan über glühenden Zinkstaub habe ich Stilben erhalten [2]); es war zu erwarten, daß das Diphenyläthan diesen Körper beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr geben würde.

Der Versuch wurde mit einer verhältnismäßig sehr kleinen Menge des Kohlenwasserstoffs ausgeführt. Die mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre hatte sich mit einer glänzenden Kohle überzogen; das Destillat bestand, dem Siedepunkte nach, zum größten Teil aus unverändertem Kohlenwasserstoff: nur einige Tropfen gingen bei etwas höherer Tem-

[1]) Lieb. Ann. 155, 77. — [2]) Ber. 6, 990.

peratur über. Dieselben wurden besonders aufgefangen; nach einiger Zeit schieden sich darin Kristalle ab, die in der Tat den Schmelzpunkt des Stilbens hatten.

Brom wirkt sehr energisch auf Diphenyläthan ein; es wird von demselben begierig absorbiert, wenn man die beiden Substanzen unter eine Glocke nebeneinander stellt; es entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure, und neben harzigen Produkten entsteht eine kristallinische Bromverbindung.

Rauchende Salpetersäure löst den Kohlenwasserstoff sehr leicht auf; aus der Lösung scheiden sich bald Kristalle ab; auf Zusatz von Wasser fallen harzige Produkte heraus.

---

71 d. G. Goldschmiedt und E. Hepp: Über einen neuen Kohlenwasserstoff der Stilbenreihe.

(Straßburg; Ber. 6, 1504 [1873].)

Vor kurzem [1]) hat der Eine von uns mitgeteilt, daß bei Destillation von Diphenyltrichloräthan über glühenden Zinkstaub Stilben entstehe und die Hoffnung ausgesprochen, es würden sich auf diesem Wege weitere Kohlenwasserstoffe jener Reihe darstellen lassen, deren einziger bekannter Vertreter das Stilben ist.

Inzwischen hat der Andere durch trockene Destillation der Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol ebenfalls Stilben erhalten. Wir vereinigten uns zum Studium dieses voraussichtlich ziemlich umfangreichen Gebietes und teilen die bisher gewonnenen Resultate hiermit mit.

Zunächst wurde das Dimethylstilben sowohl durch Reduktion des Ditolyltrichloräthans mit Zinkstaub, als durch Destillation des Ditolylmonochloräthans in der bekannten Weise dargestellt. Betreffs der ersteren Darstellungsweise sei bemerkt, daß die Temperatur der Reaktion niedrig genug ist, um die Destillation in Retorten vornehmen zu können.

Das Dimethylstilben bildet irisierende Blättchen, die bei 176 bis 177° unter vorherigem Erweichen schmelzen und sublimieren; es siedet über 300°. Die Zusammensetzung ist folgende:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}$
C	92,07	92,31
H	7,80	7,69

Danach kommt dem Körper die Formel

$$\begin{array}{l} HC.C_6H_4.CH_3 \\ \parallel \\ HC.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

zu.

[1]) Ber. 6, 990.

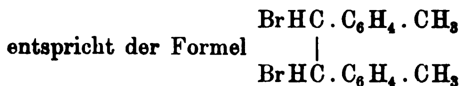
Im allgemeinen zeigt das Dimethylstilben in seinen Eigenschaften die auffallendste Analogie mit dem Stilben. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, kochendem Alkohol, aber weniger leicht als das Stilben.

Der Kohlenwasserstoff in Lösung von Äther oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit Brom; das entstehende Bromid scheidet sich aber nicht gleich aus, wie dieses beim Stilben der Fall ist, sondern erst nach einigen Stunden. Zur Darstellung wurde eine Lösung in Schwefelkohlenstoff verwendet; aus der Mutterlauge scheiden sich beim Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs Nadeln ab, die sich durch ihre viel leichtere Löslichkeit von dem Bromid unterscheiden. Bis jetzt wurden dieselben nicht näher untersucht; sie entsprechen wohl den von Limpricht und Schwanert[1]) bei gleicher Behandlung des Stilbens erhaltenen Nebenprodukten.

Das zuerst herausgefallene Bromid wurde wiederholt mit kochendem Alkohol gewaschen und analysiert:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}Br_2$
Br	42,74	43,47

Der Kohlenwasserstoff hat also 2 Br aufgenommen, und das Bromid entspricht der Formel



$$\begin{array}{l} BrHC.C_6H_4.CH_3 \\ \quad | \\ BrHC.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

Das Dimethylstilbenbromid bildet sehr kleine, blendend weiße, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207 bis 209° beobachtet wurde; dieselben bräunen sich schon vor dem Schmelzen und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen. Es ist sehr wenig löslich in Äther und kochendem Alkohol, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol.

Wird Dimethylstilbenbromid mit alkoholischer Kalilauge im Rohre auf etwa 140° erhitzt, so werden 2 BrH abgespalten und man erhält Dimethyltolan,



$$\begin{array}{l} C.C_6H_4.CH_3 \\ ||| \\ C.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

. Dasselbe bildet, aus Alkohol kristallisiert, schöne, bis einen Zoll lange Nadeln, aus Äther silberglänzende Blättchen; in beiden Lösungsmitteln ist es ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt ist bei 136°.

Stilben gibt bei Oxydation, wie schon Limpricht und Schwanert[2]) angaben und Zincke[3]) ausführlich untersucht hat, Bittermandelöl und Benzoesäure; es war interessant, zu prüfen, wie unser Kohlenwasserstoff sich gegen Oxydationsmittel verhielte. 1 g Dimethylstilben wurde mit 10 g saurem chromsaurem Kali und 15 g Schwefelsäure, die mit 3 Vol. Wasser verdünnt war, am Rückflußkühler erhitzt. Nach sechsstündigem

[1]) Lieb. Ann. 153, 127. — [2]) Lieb. Ann. 145, 334. — [3]) Ber. 4, 839.

Kochen hatte sich der Kohlenwasserstoff vollständig gelöst, und nach dem Erkalten schied sich eine feste Säure an den Wänden des Kölbchens ab, in größerer Menge noch beim Verdünnen mit Wasser. Die Säure wurde abfiltriert und längere Zeit mit Wasser gekocht, wobei unzweideutig der Geruch nach Benzoesäure auftrat. Mit der Entstehung derselben steht wohl die nicht sehr heftige Kohlensäureentwickelung in Beziehung, die während der Oxydation durch Barytwasser nachgewiesen wurde. Die nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Säure erwies sich als Terephtalsäure. Auf Isophtalsäure wurde nach der bekannten Fittigschen Methode geprüft; es konnte aber keine Spur davon nachgewiesen werden.

Es wurde hierauf das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen verdünnte Salpetersäure untersucht, und zwar wurde 1 Vol. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 mit 4 Vol. Wasser verdünnt und das Dimethylstilben einen Tag lang damit gekocht; es hatte sich gelöst und beim Erkalten schied sich eine Säure ab, die mit Wasserdämpfen destilliert, abfiltriert und sublimiert wurde. Dieselbe zeigte vor und nach dem Sublimieren den Schmelzpunkt 176°, der der Paratoluylsäure zukommt.

Die Analyse des Silbersalzes gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_2Ag$
Ag	44,9	44,4

Der höhere Silbergehalt erklärt sich durch geringe Schwärzung des Salzes während des Trocknens.

Die Entstehung sowohl der Paratoluylsäure, als der Terephtalsäure ohne Beimengung der isomeren Säuren beweist, daß unserem Kohlenwasserstoff die Parastellung zukommt, was im Einklange mit der Tatsache steht, daß bei Substitutionen im Toluol der Hauptmenge nach Körper der Parareihe entstehen.

Wir hoffen, bald Mitteilungen über weitere Kohlenwasserstoffe der Stilbenreihe machen zu können.

---

75 bis 82c. Untersuchungen über die synthetische Darstellung von aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung.

(Straßburg; Ber. 7, 1180 [1874].)

Die folgenden Mitteilungen enthalten eingehendere Studien über die in diesen Berichten schon mehrfach besprochene Einwirkung der Aldehyde auf Kohlenwasserstoffe und Phenole. Daran schließt sich eine Arbeit, worin gezeigt wird, daß die aromatischen Ketonalkohole sich ebenfalls mit Kohlenwasserstoffen unter Wasseraustritt verbinden und endlich eine Untersuchung über die Phtaleïne des Resorcins und des Orcins.

I.

75. Othmar Zeidler: Verbindungen von Chloral mit Brom- und Chlorbenzol.

(Auszug aus dessen Inauguraldissertation.)

Dimonobromphenyltrichloräthan.

1 Tl. Brombenzol und 2 Tle. Chloralanhydrid werden mit dem vier- bis fünffachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit unter häufigem Umschütteln digeriert, indem man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

Wenn die Ausscheidung einer weißen, kittartigen Masse nicht mehr zunimmt, wird viel Wasser hinzugesetzt und das ausgeschiedene Öl, welches an der Luft kristallinisch erstarrt, stark mit Wasser gewaschen und aus heißem Äther-Alkohol umkristallisiert. Der Körper ist in Benzol unlöslich, in kaltem Alkohol und in Eisessig sehr schwer, in heißem Alkohol, in Chloroform und Äther leichter, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Kristallisiert aus Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, aus einem Gemisch von Alkohol, Äther und Chloroform oder aus Schwefelkohlenstoff in großen, kompakten Kristallen. Schmelzpunkt 139 bis 141°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $CCl_3 . CH . (C_6H_4Br)_2$. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung erhält man aus diesem Körper das:

Dimonobromphenyldichloräthylen.

Die durch zehnstündiges Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali und Waschen mit Wasser erhaltene Substanz wird nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. In heißem Alkohol, Äther, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich, kristallisiert aus letzterem in großen, glänzenden Kristallen. Schmilzt bei 119 bis 120°. Die Analyse stimmt mit der Formel:



$$CCl_2 . C(C_6H_4Br)_2$$

überein.

Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan.

Durch Erwärmen der Chloralverbindung mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung erhalten, kristallisiert aus Alkohol in gelblichen, prismatischen Nadeln. Schmilzt bei 168 bis 170°. Zusammensetzung: $C_{14}Cl_3Br_2(NO_2)_2H_7$.

Dimonochlorphenyltrichloräthan.

Darstellung, wie bei der Bromverbindung angegeben, nur verläuft die Reaktion etwas langsamer. Kristallisiert aus Äther-Alkohol in weißen, filzigen, dem schwefelsauren Chinin ähnlichen Nadeln. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Bromverbindung, schmilzt bei 105°.

Die Analyse führt zu der Formel $CCl_3 . CH . (C_6H_4Cl)_2$. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhält man:

Dimonochlorphenyldichloräthylen.

Kristallisiert aus Alkohol beim langsamen Verdunsten in schönen, diamantglänzenden, meßbaren Kristallen. Der Bromverbindung ähnlich, schmilzt bei 89°. Zusammensetzung: $CCl_2 . C(C_6H_4Cl)_2$.

Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan.

Kristallisiert aus Salpetersäure in schönen, meßbaren Kristallen, aus Alkohol in Nadeln. Schmelzpunkt 143°. Zusammensetzung: $C_{14}Cl_5(NO_2)_2H_7$. Gibt mit alkoholischem Schwefelammonium ein aus Aceton in kleinen, gelben Nadeln kristallisierendes Amidoderivat, welches noch nicht näher untersucht ist.

II.

76. Julius Weiler: Über die Einwirkung von Methylal auf Toluol, Benzylchlorid und Diphenyl.

Dimethylphenylmethan. $CH_2(C_6H_4 . CH_3)_2$.

Zur Darstellung des Dimethylphenylmethans verfährt man analog der von Baeyer[1]) für das Diphenylmethan angegebenen Methode.

Ein Gemisch von 25 g Methylal, 75 g Toluol und 300 g Eisessig wird mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis sich der größere Teil des Toluols als leichtere Schicht oben abgeschieden hat, und alsdann 12 Stunden sich selbst überlassen. Zu der dunkelrot gefärbten Flüssigkeit gibt man im Verlaufe eines Tages eine Mischung von 900 g konzentrierter Schwefelsäure und 300 g Eisessig, läßt die Masse nochmals 12 Stunden stehen, gießt sie alsdann in Wasser, schüttelt nach dem Erkalten mit Äther und unterwirft das ätherische Extrakt der Destillation.

Nachdem der Äther, unverändert gebliebenes Toluol usw. abdestilliert sind, steigt das Thermometer schnell auf 280°. Alles zwischen 280 und 310° Übergehende wird für sich zusammen aufgefangen[2]). Nach zweimaliger Fraktionierung erhält man daraus eine zwischen 289 und 291° siedende, farblose, ölige Flüssigkeit, für welche die Analyse folgende Zahlen ergab:

I. 0,2556 g lieferten 0,862 CO_2 und 0,1905 H_2O.
II. 0,1428 „ „ 0,4804 CO_2 und 0,1069 H_2O.

[1]) Ber. 6, 220. — [2]) Über 310° destilliert ein nur in sehr geringer Menge sich bildendes, gelblich gefärbtes Öl über, das aus Mangel an genügendem Material nicht näher untersucht wurde.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{15}	91,84	91,94	91,75
H_{16}	8,16	8,28	8,31

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes entspricht demnach der Formel $C_{15}H_{16}$.

Das Dimethylphenylmethan bildet eine farblose, schwach blauviolett fluoreszierende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Es siedet konstant bei 290° (unkorr.), erstarrt nicht beim Abkühlen, auch nicht bei einer Temperatur von — 15°, sondern wird dabei nur dickflüssig.

Mit Wasser ist es nicht mischbar, hingegen leicht löslich in Äther.

Gibt mit Pikrinsäure keine Verbindung.

Rauchende Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff selbst beim Erwärmen nur sehr langsam unter Bildung einer Sulfosäure auf.

Durch Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das aus Alkohol in prachtvollen, weißen, über zollangen Nadeln kristallisierende

Dibromdimethylphenylmethan, $C_{15}H_{14}Br_2$,

das bei 115° (unkorr.) schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig.

	Berechnet	Gefunden
Br	45,19	44,84

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird kein Brom herausgenommen, die Verbindung bleibt vollkommen unverändert.

Bringt man zu Dimethylphenylmethan rauchende Salpetersäure, so tritt sehr heftige Reaktion ein. Kühlt man während des Salpetersäurezusatzes gut ab, so bildet sich eine Dinitroverbindung und zwar das

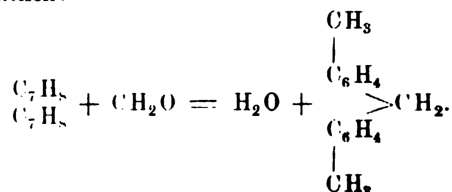
Dinitrodimethylphenylmethan, $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton, in Äther schwerer löslich.

Es schmilzt bei 164° (unkorr.).

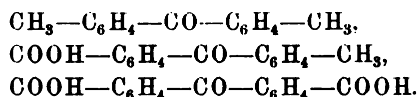
	Berechnet	Gefunden
C	62,93	62,88
H	4,89	5,07

Die Bildungsweise des Dimethylphenylmethans ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



$$\begin{matrix} C_7H_8 \\ C_7H_8 \end{matrix} + CH_2O = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH_2.$$

Durch überstehende Formel kann auch, wenn man von der relativen Stellung der CH_3-Gruppen zur CH_2-Gruppe absieht, die Struktur des Dimethylphenylmethans ausgedrückt werden. Ist diese Annahme richtig, so müßten durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes folgende drei Verbindungen entstehen:



$$CH_3—C_6H_4—CO—C_6H_4—CH_3,$$
$$COOH—C_6H_4—CO—C_6H_4—CH_3,$$
$$COOH—C_6H_4—CO—C_6H_4—COOH.$$

Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Die Frage, ob das auf angegebene Weise erhaltene Dimethylphenylmethan ein einheitliches Produkt oder ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe ist, glaube ich, zufolge den von mir gemachten Beobachtungen, wozu ich namentlich das Verhalten gegen Oxydationsmittel rechne, dahin beantworten zu können, daß dasselbe ein einziges chemisches Individuum ist, oder doch wenigstens isomere Beimengungen in so geringer Menge enthält, daß ihr Vorhandensein nicht beobachtet werden konnte.

Dimethylbenzophenon, $C_{15}H_{14}O$.

Es bildet sich neben der Toluylbenzoesäure und der daraus durch weitere Oxydation entstehenden Benzophenondicarbonsäure bei der Oxydation des Ditolylmethans mit einer Mischung von saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure.

Das Dimethylbenzophenon kristallisiert aus Alkohol in farblosen, manchmal ein wenig gelblich gefärbten, außerordentlich schönen Kristallen, die nach der kristallographischen Untersuchung, die ich der Güte des Herrn Dr. C. Hintze hier verdanke, dem rhombischen Systeme angehören.

Unlöslich in Wasser, ist es sehr leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Aceton, absolutem Alkohol, Äther, Benzol und konzentrierter Schwefelsäure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 95° (unkorr.).

	Berechnet	Gefunden
C	85,71	85,76
H	6,67	6,74

In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, geht es in die entsprechende Hydroverbindung über, in das

Dimethylbenzhydrol, $C_{15}H_{16}O$.

Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, scheidet sich das Dimethylbenzhydrol beim starken Eindampfen der alkoholischen

Lösung als ein Haufwerk von schönen, weißen, feinen Nadeln ab. Es schmilzt bei 69° (unkorr.).

	Berechnet	Gefunden
C	84,90	84,70
H	7,55	7,60

Toluylbenzoesäure, $C_{15}H_{12}O_3$,

scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze durch Säuren als ein äußerst gelatinöser Niederschlag ab, der, nach dem Trocknen zerrieben, ein schön weißes Pulver liefert; aus reinem Methylalkohol oder Aceton kristallisiert sie in schönen, feinen, glänzenden Nadeln.

In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heißem nur wenig löslich; leicht löslich hingegen in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Kali-, Natronlauge und Ammoniak, schwerer in Benzol und Chloroform. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Toluylbenzoesäure schon in der Kälte, leichter bei schwachem Erwärmen mit schön goldgelber Farbe auf, durch Zusatz von Wasser wird sie in Form eines weißen, flockigen Niederschlages wieder abgeschieden.

Sie schmilzt bei 222° (unkorr.), in stärkerer Hitze liefert sie, unter teilweiser Verkohlung, nach vorherigem Schmelzen, ein weißes, wollförmiges Sublimat.

Die Alkali- und Ammonsalze kristallisieren sehr schön.

Das Kalisalz, $C_{15}H_{11}KO_3$, das durch Auflösen der Säure in verdünnter Kalilauge erhalten wird, scheidet sich aus der heißen, konzentrierten Lösung in büschelförmig gruppierten, langen, weißen Nadeln ab.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	75,00	75,00	75,10
H	5,00	5,04	5,17
K	14,06	14,15	

Benzophenondicarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_5$,

konnte bis jetzt noch nicht völlig rein und frei von Toluylbenzoesäure erhalten werden.

Die noch am besten auf eine Formel, $C_{15}H_{10}O_5$, stimmenden Zahlen, die bei der Verbrennung erhalten wurden und durch welche die Existenz dieser Säure immerhin nachgewiesen ist, sind folgende:

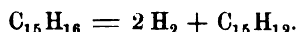
0,18 g lieferten 0,4462 CO_2 und 0,0624 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{15}	66,67	67,61
H_{10}	3,70	3,85
O_5	29,63	—

Leitet man Dimethylphenylmethan durch eine glühende, mit Bimssteinstückchen gefüllte Verbrennungsröhre, so geht es unter Wasserstoffabspaltung über in:

Methylanthracen. $C_{15}H_{12}$.

Der Prozeß verläuft hierbei einfach nach folgender Gleichung:



$$C_{15}H_{16} = 2\,H_2 + C_{15}H_{12}.$$

Zur Gewinnung und Reinigung des Methylanthracens wird das in der Vorlage sich ansammelnde, gelb gefärbte, klebrige Produkt zunächst, um es von beigemengtem, unverändert gebliebenem Ditolylmethan zu befreien, mit ein wenig Äther-Alkohol ausgewaschen, alsdann entweder aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert oder noch besser in die schön kristallisierende Pikrinsäureverbindung übergeführt und diese durch Ammoniak zerlegt.

Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2963 g des aus Eisessig umkristallisierten Kohlenwasserstoffs lieferten 1,0197 CO_2 und 0,1669 H_2O.

II. 0,1942 g der aus der Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak abgeschiedenen Substanz lieferten 0,6657 CO_2 und 0,1106 H_2O.

III. 0,1754 g der auf dieselbe Weise erhaltenen Verbindung lieferten 0,6013 CO_2 und 0,099 H_2O.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C_{15}	93,75	93,85	93,51	93,50
H_{12}	6,25	6,25	6,32	6,27

Der Schmelzpunkt konnte nicht konstant erhalten werden, er variierte etwas, je nach der angewandten Reinigungsmethode, er scheint zwischen 198° und 201° zu liegen.

Das Methylanthracen ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, scheidet sich aus deren heiß gesättigten Lösungen beim Erkalten in schönen, weißen, glänzenden Blättchen ab, die stets ein wenig gelblich gefärbt erscheinen.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es sehr leicht, in Methylalkohol, Aceton, Petroleum sehr schwer löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Wasser als ein weißer, flockiger Niederschlag gefällt, der im trockenen Zustande sich bei längerem Liegen an der Luft nach und nach gelb färbt.

Konzentrierte oder rauchende Salpetersäure lösen das Methylanthracen in der Kälte nur langsam, leichter schon bei mäßigem Erwärmen auf. Ganz ebenso verhält sich konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure.

Mit Schwefelkohlenstoff versetztes Brom wirkt auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff außerordentlich heftig ein; es entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure, während gleichzeitig schön gelb gefärbte, kristallinische, noch nicht näher untersuchte Bromverbindungen gebildet werden.

Mit Pikrinsäure liefert es eine in schönen, langen, dunkelroten Nadeln kristallisierende Verbindung, die der Anthracenpikrinsäure

täuschend ähnlich ist und schon durch Wasser oder Alkohol, leichter durch wässerige Alkalien oder Ammoniak zerlegt wird.

Das Methylanthracen sublimiert in schönen, großen Blättern, die, wenn sie vollkommen weiß sind, eine schön blaue Fluoreszenz zeigen.

In Eisessig gelöst und mit Chromsäure gekocht, liefert das Methylanthracen die

Anthrachinonmonocarbonsäure, $C_{15}H_8O_4$.

Dieselbe kann durch Umkristallisieren aus Eisessig leicht rein, als eine gelb gefärbte, kristallinische Masse erhalten werden. Sublimiert ohne einen Rückstand zu hinterlassen in schön gelben Nadeln, die denen des Anthrachinons vollkommen ähnlich sehen. Schmelzpunkt 282° (unkorr.).

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	71,43	71,23	71,21
H	3,17	3,25	3,27

Ist in Eisessig, Methylalkohol, absolutem Alkohol sehr schwer, in Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, Benzol, Toluol, ebenso in Chloroform und Äther sozusagen unlöslich, hingegen leicht löslich in Aceton.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe gelöst, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung unter Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages entfärbt.

Mit Zinkstaub und Natronlauge gekocht, liefert die Anthrachinoncarbonsäure die für das Anthrachinon charakteristische, rote Färbung.

Mit Natronkalk auf ca. 300° erhitzt, geht sie in Anthrachinon über (Otto Fischer).

Nach diesem ganzen Verhalten, sowohl des Methylanthracens als der Anthrachinonmonocarbonsäure, kann kein Zweifel mehr obwalten, daß hier ein Anthracenderivat vorliegt.

Als ich soweit mit meiner Untersuchung gekommen war, fand Herr Otto Fischer im hiesigen Laboratorium bei seiner Arbeit über Dimethylphenyläthan, daß dasselbe, durch glühende Röhren geleitet, ebenfalls in Methylanthracen übergeht.

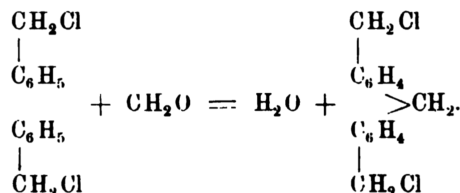
Die Identität des von ihm erhaltenen Produktes mit dem meinigen wurde, abgesehen von den völlig gleichen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe selbst, durch die Bildung der von mir dargestellten Anthrachinonmonocarbonsäure nachgewiesen.

Da die Darstellung des Dimethylphenyläthans bedeutend einfacher als die des Dimethylphenylmethans ist, und es infolgedessen zur Darstellung größerer Mengen Methylanthracen bedeutend zweckmäßiger ist, sich des ersteren zu bedienen, so hat Herr Otto Fischer die weitere Untersuchung dieser, namentlich hinsichtlich der Stellungsfrage, höchst interessanten Verbindung übernommen.

Dichlordimethylphenylmethan, $C_{15}H_{14}Cl_2$.

Leitet man in bis zum Sieden erhitztes Dimethylphenylmethan Chlorgas, so findet eine äußerst heftige Reaktion statt, es entweichen Ströme von Salzsäuregas, während sich gleichzeitig braunschwarze, harzartige Produkte bilden.

Es ließ sich nun vermuten, daß es durch Einwirkenlassen von Methylal auf Benzylchlorid gelingen würde, ein zweifach substituiertes Dimethylphenylmethan, in dem in beiden CH_3-Gruppen je ein H durch Cl ersetzt ist, zu erhalten. Der Versuch blieb hinter den Erwartungen nicht zurück, es resultierte ein Körper, der nach folgender Gleichung entstanden gedacht werden muß:



Zu 10 g Benzylchlorid und 3 g Methylal, in einem Kölbchen gemischt, werden nach und nach unter Abkühlen in Eiswasser ca. 25 g konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Sobald sich Salzsäureentwickelung bemerkbar macht, wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, die ausgeschiedene, zähe, weiße Masse mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt, der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdampfen außer einer braunen, ölartigen, noch nicht untersuchten Flüssigkeit ein weißer, kristallinischer Körper ab, der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform-Methylalkohol leicht rein erhalten wird.

	Berechnet	Gefunden
C	67,93	67,64
H	5,28	5,41
Cl	26,79	26,92

Dichlordimethylphenylmethan schmilzt bei 106 bis 108° (unkorr.), ist ohne Veränderung destillierbar, es verkohlt nur ein ganz geringer Teil.

In Chloroform außerordentlich, in Methylalkohol, Aceton leicht löslich.

Scheidet sich aus den heiß gesättigten Lösungen in schönen, blendend weißen Blättchen ab.

Diphenylphenylmethan, $C_{25}H_{20}$.

15 g Diphenyl werden in 250 g Eisessig gelöst, hierauf 5 g Methylal zugegeben und das Gemisch, nachdem es zur Einleitung der Reaktion mit ein wenig einer Mischung von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure versetzt worden, 24 Stunden sich selbst überlassen. Als-

dann wird im Verlaufe eines Tages ein Gemisch von 100 g Eisessig und 100 g Schwefelsäure in kleinen Portionen nach und nach zugegeben, nach abermaligem 12 stündigem Stehenlassen weitere 200 g Schwefelsäure.

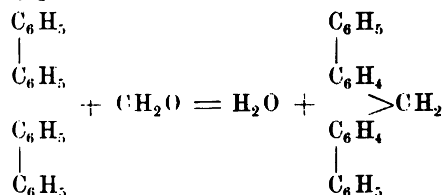
Hierauf wird die ganze Masse in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen und alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem alles unverändert gebliebene Diphenyl übergegangen ist, steigt das Thermometer schnell bis über 360°. Alsdann destilliert der neue Kohlenwasserstoff über; derselbe wird in Benzol gelöst und diese Lösung an der Luft freiwillig verdunsten gelassen. Aus der Lösung scheiden sich kleine, farblose, durchsichtige, glänzende Kristalle ab, die laut der kristallographischen Untersuchung, die Herr Dr. C. Hintze hier die Güte hatte, vorzunehmen, dem monoklinischen System angehören.

	Berechnet	Gefunden
C	93,75	94,00
H	6,25	6,34

Das Diphenylphenylmethan ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure mit prachtvoll blauer Farbe, die einen Stich ins Grüne zeigt, auf; durch Zusatz von Wasser entfärbt sich die Lösung. Rauchende Salpetersäure löst es ebenfalls schon in der Kälte auf. Gibt mit Pikrinsäure keine charakteristische Verbindung. Schmelzpunkt 162° (unkorr.).

Das Diphenylphenylmethan bildet sich nach folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + CH_2O = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \\ \quad >CH_2 \\ C_6H_4 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht, liefert das Diphenylphenylmethan das

Diphenylphenylketon. $C_{25}H_{18}O$.

Dasselbe zeigt, im Gegensatze zu den bis jetzt bekannten Ketonen, ein äußerst geringes Kristallisationsvermögen, scheidet sich aus den Lösungen meist in körnigen Aggregaten aus, nur ein einziges Mal wurde beim Umkristallisieren aus Aceton die Bildung von kleinen, büschelförmig gruppierten Nädelchen beobachtet.

	Berechnet	Gefunden
C	89,82	90,08
H	5,39	5,42

Das Diphenylphenylketon oder Diphenylbenzophenon ist unlöslich in Wasser, in Benzol leicht, in Aceton und Eisessig schwerer, in Alkohol und Äther schwer löslich.

Es schmilzt bei 226° (unkorr.).

Behandelt man dasselbe mit Natriumamalgam, so erhält man das:

Diphenylbenzhydrol, $C_{25}H_{20}O$.

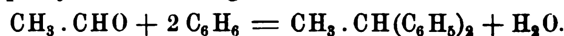
Dasselbe ist in Alkohol und Benzol außerordentlich leicht löslich.

Aus seinen Lösungen kristallisiert es in schönen, weißen Nädelchen, die bei 151° (unkorr.) schmelzen.

III.

77. Aldehyd und Benzol.

In einer früheren Mitteilung [1]) habe ich angegeben, daß Aldehyd bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure nicht wie das Chloral auf Benzol einwirkt, weil vollständige Verharzung eintritt. Vermittelst einer kleinen Abänderung der Bedingungen gelingt es jedoch, diese Harzbildung bis auf einen gewissen Grad einzuschränken und direkt aus dem Aldehyd Diphenyläthan zu erzeugen, gerade wie aus dem Chloral Diphenyltrichloräthan gebildet wird.



$$CH_3.CHO + 2\,C_6H_6 = CH_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Zu diesem Zwecke setzt man 1 bis $1^1/_2$ Tle. Paraldehyd tropfenweise und unter Umschütteln zu 100 Tln. stark abgekühlter, konzentrierter Schwefelsäure und fügt dann etwas mehr Benzol hinzu, als der Theorie entspricht. Man schüttelt die Flüssigkeit öfters um, läßt mehrere Stunden stehen, verdünnt mit viel Wasser und erhält so eine schmierige, dunkel gefärbte Masse, aus der man durch Extraktion mit Äther und Destillation, Behandeln mit Natrium, die gebildeten Kohlenwasserstoffe abscheidet. Bei der fraktionierten Destillation geht bei 268 bis 270° ein flüssiger Kohlenwasserstoff über, der die Zusammensetzung des Diphenyläthans, $C_{14}H_{14}$, besitzt und sich im wesentlichen wie das von Goldschmiedt aus Diphenyltrichloräthan dargestellte verhält. Es gibt nämlich bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Benzophenon und beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, unter starker Verkohlung, einen flüssigen Kohlenwasserstoff, in dem sich Spuren von Stilben nachweisen ließen. Dagegen erstarrte es nicht in einer Kältemischung, vielleicht infolge einer geringen Verunreinigung.

Radziszewski [2]) hat inzwischen aus dem Phenylbromäthyl durch Behandeln mit Benzol und Zinkstaub ebenfalls Diphenyläthan erhalten und nähere Angaben über die physikalischen Eigenschaften desselben

[1]) Ber. 6, 223. — [2]) Ber. 7, 140.

in Aussicht gestellt. Ich habe mich deshalb mit diesem Gegenstande nicht weiter beschäftigt.

Bringt man konzentrierte Milchsäure mit Benzol und Schwefelsäuremonohydrat zusammen, so erhält man auf Wasserzusatz ein Öl, das genau wie Diphenyläthan riecht. Die Menge war zu gering, um eine genauere Untersuchung damit vorzunehmen, indessen ist es kaum zweifelhaft, daß dieser Körper wirklich Diphenyläthan ist, da Milchsäure bekanntlich von Schwefelsäure zum Teil nach folgender Gleichung zersetzt wird:



$$C_3H_6O_3 = C_2H_4O + CO + H_2O.$$

IV.

78. Otto Fischer: Einwirkung von Chloral und Aldehyd auf Toluol.

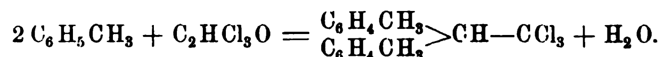
Herr Kerl stellte zuerst im hiesigen Laboratorium das Dimethylphenyltrichloräthan sowie auch das Dimethylphenyldichloräthylen dar und analysierte diese Körper. Als derselbe darauf das Studium der Chemie verließ, wurde mir durch Herrn Prof. Baeyer die weitere Untersuchung dieser Körper übertragen. Ich folge daher bei der Beschreibung der Darstellung dieser Substanzen im wesentlichen den Angaben des Herrn Kerl.

Dimethylphenyltrichloräthan.

Setzt man zu einem Gemisch von 1 Mol. Chloral und 2 Mol. Toluol (ein Überschuß von Toluol ist für die Ausbeute nicht günstig) konzentrierte Schwefelsäure hinzu, indem man lebhaft umrührt, so tritt bald eine ziemlich starke Erwärmung ein und die Masse färbt sich dunkelrotbraun. Man setzt dann unter Abkühlen so lange Schwefelsäure zu, bis die Masse breiig wird. Nach einigem Stehen wird die ganze Masse fest. Die Reaktion ist bald vollendet. Man gießt das Produkt in viel Wasser und kocht es mit heißem Wasser mehrere Male aus, bis alles Chloral entfernt, löst in Alkohol oder in Äther-Alkohol, entfärbt durch Tierkohle und erhält so die reine Verbindung in sehr schönen Kristallen. Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0,4287 g, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,1938 H_2O und 0,2633 C, ferner gaben 0,367 g 0,165 H_2O und 0,824 CO_2 = 0,0183 H und 0,2247 C, endlich gaben 0,336 g 0,4626 AgCl = 0,1142 Cl. Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{16}H_{15}Cl_3$.

	Berechnet	Gefunden	
C_{16}	61,3	61,4	61,2
H_{15}	4,8	5,0	5,0
Cl_3	33,9	34,0	—
	100,0	100,4	

Die Reaktion ist daher folgende:



$$2\,C_6H_5CH_3 + C_2HCl_3O = \frac{C_6H_4CH_3}{C_6H_4CH_3}\!>\!CH{-}CCl_3 + H_2O.$$

Das Dimethylphenyltrichloräthan schmilzt bei 89°; es löst sich in etwa 2 Tln. Äther und 40 Tln. Alkohol. Über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich.

Dimethylphenyldichloräthylen.

Das Dimethylphenyltrichloräthan gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge sehr leicht HCl ab und es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}Cl_2$. der sich beim Erkalten in langen Nadeln, die äußerst glänzend sind, abscheidet.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C_{16}	69,36	69,06	69,13
H_{14}	5,06	5,28	5,26
Cl_2	25,58	25,9	25,8

Der Körper schmilzt bei 92°, löst sich in 2 Tln. Äther und etwa 35 Tln. Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt er sich.

Natriumamalgam sowie Zinkstaub und Salzsäure reduzieren beide Körper. Doch konnte daraus bis jetzt noch kein ganz chlorfreier Körper erhalten werden. obschon dieselben bereits vier Monate mit Natriumamalgam behandelt wurden.

Dinitrodimethylphenyltrichloräthan, $C_{16}H_{13}(NO_2)_2Cl_3$.

Dieser Körper entsteht beim Behandeln der Trichloräthanverbindung mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, bis alles gelöst ist. Er kristallisiert in schwach gelblich gefärbten, kurz prismatischen, aber sehr glänzenden Kriställchen, die bei 121 bis 122° schmelzen.

Dibromdimethylphenyltrichloräthan, $C_{16}H_{13}Br_2Cl_3$.

Diesen Körper erhielt ich beim Behandeln von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Ditolyltrichloräthan mit $2\,Br_2$. Es entweichen bald Bromwasserstoffdämpfe und die Einwirkung ist nach einigen Tagen beendet. Dampft man den Schwefelkohlenstoff ab und behandelt nun mit etwas Petroleumäther, so erhält man ein schön weißes Pulver, das aus Alkohol in schön glänzenden irisierenden Blättchen kristallisiert. Es schmilzt bei 148°. Mit Kalilauge behandelt, spaltet es ein Molekül HCl ab.

Auch das Dimethylphenyldichloräthylen gibt eine gut kristallisierende Nitroverbindung.

Interessant war es, das Verhalten des Dimethylphenyltrichloräthans gegen Oxydationsmittel zu erfahren.

Carboxylphenylmethylphenyltrichloräthan.

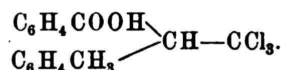
Wenn man dasselbe mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kocht, und zwar gehören dazu fünf bis sechs Tage,

so scheidet sich eine feste Masse aus, welche man abfiltriert, mit kohlensaurem Ammoniak auskocht und mit Salzsäure fällt. Man erhält so eine Säure, die aus Eisessig und Alkohol in tafelförmigen Kriställchen sich abscheidet. Die Säure wurde aus dem mehrmals umkristallisierten Natriumsalz abgeschieden und zeigte endlich einen konstanten Schmelzpunkt bei 173 bis 174°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	55,89	55,77
H_{13}	3,78	3,69
O_2	9,32	—
Cl_3	31,00	30,82
	100,00	

Es wird also hierbei folgende Verbindung erhalten:



Man hüte sich, beim Auskochen des Oxydationsgemisches stärkere Alkalien anzuwenden, da sich leicht Salzsäure abspaltet und man ein Gemisch von $C_{16}H_{13}O_2Cl_3$ und $C_{16}H_{12}O_2Cl_2$ erhält, welche Verbindungen sich kaum durch Kristallisation trennen lassen.

Behandelt man diese Säure mehrere Monate mit Natriumamalgam, so geht Chlor heraus und man bekommt eine der gechlorten ähnliche Säure, die jedoch noch nicht analysiert wurde.

Die bei der Oxydation des Ditolyltrichloräthans entstehende Monocarbonsäure bildet schön kristallisierende Alkalisalze. Das Barytsalz, sowie Kalk- und Magnesiasalz sind flockige, schwer lösliche Niederschläge.

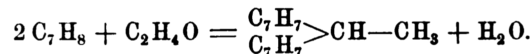
Dimethylphenyläthan, $CH_3 . CH(C_6H_4 . CH_3)_2$.

Trägt man in gut abgekühlte Schwefelsäure vorsichtig und unter lebhaftem Schütteln so viel Paraldehyd ein, daß die Schwefelsäure davon 1 bis 1½ Proz. enthält, und fügt dann allmählich auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Toluol zu, so färbt sich die Masse bald rotbraun. Man verhindere dabei jegliche Erwärmung durch Abkühlen mit Eis; darauf gießt man die gut geschüttelte Masse, nachdem sie einige Stunden gestanden hat, in viel Wasser, wobei die Farbe in schmutziges Grün übergeht und sich auf der Oberfläche ein schweres Öl abscheidet, welches man nach vollständigem Absetzen abhebt und mit Äther schüttelt. Nebenbei tritt immer eine ziemlich bedeutende Quantität Harz auf, welches man ebenfalls mit Äther schüttelt. Destilliert man nun von der ätherischen Lösung den Äther ab und unterwirft man den Rückstand der fraktionierten Destillation, so geht ein bei 295 bis 298° konstant siedender, in reinem Zustande fast wasserheller Kohlenwasserstoff über, den man vermittelst metallischen Natriums trocknet und so leicht rein erhält.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{18}$.

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	91,43	91,63
H_{18}	8,57	8,50

Die Reaktion ist also folgende:



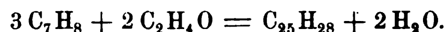
$$2\,C_7H_8 + C_2H_4O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_7H_7}{C_7H_7}\!\!>CH{-}CH_3 + H_2O.$$

Man kann sich in dieser Weise das Dimethylphenyläthan in beliebig großen Quantitäten verschaffen, da die Ausbeute etwa der Menge des angewandten Aldehyds entspricht oder 30 bis 40 Proz. im Ganzen beträgt. Von 300 g Aldehyd und 600 bis 650 g Toluol erhielt ich über 300 g vom reinen Kohlenwasserstoff. Derselbe ist ein angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Öl, welches selbst bei —20° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Neben dieser Reaktion verläuft noch eine weitergehende Kondensation, indem man nämlich aus dem über 300° siedenden Destillate noch einen Kohlenwasserstoff abscheiden kann, der gegen 350 bis 360° siedet und eine nicht unangenehm riechende, schwere Flüssigkeit ist. Die Analyse dieses mehrmals fraktionierten Kohlenwasserstoffs ergab folgende Zahlen:

$$C = 91{,}5 \text{ Proz.}$$
$$H = 8{,}9 \text{ „}$$

so daß möglicherweise folgende Reaktion verläuft:



$$3\,C_7H_8 + 2\,C_2H_4O = C_{25}H_{28} + 2\,H_2O.$$

Für $C_{25}H_{28}$ berechnen sich folgende Zahlen:

C_{25}	91,45	Proz.
H_{28}	8,54	„

Diese nebenbei verlaufende Reaktion tritt aber gegen die Hauptreaktion so weit, was Ausbeute anbetrifft, zurück, daß sie durchaus nicht die elegante Synthese des Dimethylphenyläthans beeinträchtigen kann. Ich erhielt nämlich auf 400 g von diesem Körper nur etwa 25 g des höhersiedenden Kohlenwasserstoffs. Letzterer lieferte bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Säure, deren Barytsalz ziemlich gut kristallisiert und möglicherweise über die Konstitution des Kohlenwasserstoffs Aufklärung gibt.

Das Dimethylphenyläthan liefert mit rauchender Salpetersäure in der Kälte eine sehr hübsche Nitroverbindung, die äußerst glänzende, wenn auch kleine Kristalle bildet.

Bei der Behandlung mit Brom entweichen Ströme von Bromwasserstoff; es konnte jedoch noch keine kristallisierende Bromverbindung erhalten werden.

Verhalten des Dimethylphenyläthans gegen Oxydationsmittel.

Oxydiert man diesen Kohlenwasserstoff mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure vier bis fünf Tage lang, so scheidet sich eine

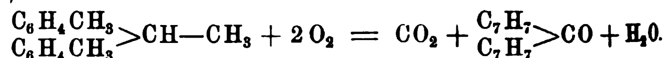
feste Säure ab, die man abfiltriert, mit Natronlauge auskocht und mit Salzsäure fällt. Ihre Salze, namentlich das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz, kristallisieren in langen, dicken Nadeln. Nach mehrmaligem Abscheiden aus dem oft umkristallisierten Kalisalz wurde eine bei 222° konstant schmelzende Säure erhalten.

Zieht man das Oxydationsgemisch mit Alkohol oder Äther aus, so kristallisieren daraus große Prismen, die man durch mehrmaliges Umkristallisieren leicht rein erhält. Der Körper schmilzt bei 94° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

C = 85,56 Proz.
H = 6,73 „

Diese Werte stimmen genau mit den Zahlen, die Herr Weiler bei der Oxydation des Dimethylphenylmethans für das Dimethylphenylketon gefunden hat. In der Tat zeigte der Körper dieselben Eigenschaften wie das von Weiler dargestellte Keton.

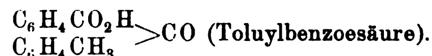
Bei der Oxydation wird also die CH_3-Gruppe, welche vom Aldehyd herrührt, als CO_2 abgespalten, ähnlich wie Äthylbenzol Benzoesäure liefert,



$$\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{matrix}>CH-CH_3 + 2O_2 = CO_2 + \begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}>CO + H_2O.$$

Die Substanz bildet große, rhombische Prismen und ist in Alkohol, Äther, Holzgeist ziemlich leicht löslich.

Das Auftreten dieses Ketons machte es wahrscheinlich, daß auch die von mir bei der Oxydation des Dimethylphenyläthans dargestellte Säure identisch sei mit der von Weiler bei der Oxydation des Dimethylphenylmethans gefundenen Monocarbonsäure von der Formel:



$$\begin{matrix}C_6H_4CO_2H\\C_6H_4CH_3\end{matrix}>CO \text{ (Toluylbenzoesäure).}$$

In der Tat bestätigte sich diese Annahme vollständig, indem die Säure sowohl durch Analyse, als Schmelzpunkt, als sonstige Eigenschaften mit der von Weiler erhaltenen Säure identisch sich erwies.

Methylanthracen.

Beim Durchleiten der Dämpfe des Dimethylphenyläthans durch eine mit Bimsstein gefüllte glühende Röhre erhält man einen festen Kohlenwasserstoff, den man entweder durch Umkristallisieren oder durch Sublimation reinigen kann. Derselbe sublimiert in farblosen, jedoch häufig schwach gelb gefärbten Blättchen, die denen des Anthracens nicht unähnlich sind, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Äther, schwer in Eisessig und kristallisiert aus diesen in zusammengehäuften Blättern.

Mit Pikrinsäure in Benzollösung heiß zusammengebracht, bildet er eine in großen, oft zollangen, rubinroten Nadeln kristallisierende Verbindung von schönem Glanze.

Der Körper schmilzt bei 200°, sublimiert aber schon über 100°.

Die Analyse des Körpers führte zur Formel $C_{15}H_{12}$ und durch folgende Tatsachen glaube ich bewiesen zu haben, daß man es hier mit dem nächsten Homologen des gewöhnlichen Anthracens zu tun hat.

Oxydiert man den Kohlenwasserstoff mit Chromsäure und Eisessig, indem man ihn circa eine halbe Stunde lang damit kocht, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser oder auch schon von selbst ein gelber Körper ab, der in Eisessig schwer löslich ist, in langen, gelben Nadeln sublimiert und bei 283 bis 284° schmilzt. Die Analyse ergab, daß man es hier mit einer Anthrachinoncarbonsäure von der Formel:



$$C_{14}H_7(COOH)O_2$$

zu tun habe, welche Verbindung auch kurz vorher von Herrn Weiler beim Durchleiten des Dimethylphenylmethans durch eine glühende Röhre und Oxydation des dabei entstehenden Kohlenwasserstoffs erhalten wurde, und wodurch daher die Identität des von Weiler und mir erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{12}$ konstatiert ist.

Da Herr Weiler infolge der viel leichteren Zugänglichkeit des von mir dargestellten Dimethylphenyläthans auf die weitere Ausführung und Ausarbeitung des Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{12}$ verzichtete, so bin ich augenblicklich mit diesem, nach mehr als einer Richtung hin interessanten Körper beschäftigt.

Ich kann darüber vorläufig nur folgendes berichten.

Beim Schmelzen mit Ätzkali gibt die Anthrachinonmonocarbonsäure dem gewöhnlichen Anthrachinon ähnliche Farbenerscheinungen. Bei 180 bis 200° wird die Schmelze blauviolett. welche Farbe bald in Rotviolett, später in Rot übergeht.

Um aber jeden Zweifel zu beseitigen, daß man es hierbei mit einem Anthracenabkömmling zu tun habe, wurde die Anthrachinonmonocarbonsäure mit Natronkalk in einer Röhre auf eine Temperatur von 280 bis 300° erhitzt. Die Masse färbte sich violett und in den vorderen Teil der Röhre sublimierten gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Sublimieren den konstanten Schmelzpunkt 272 bis 273° zeigten. Ich glaube daher, diese Nadeln für Anthrachinon halten zu dürfen. Es findet also hierbei folgender Vorgang statt:



$$C_{14}H_7(COOH)O_2 + CaO = CaCO_3 + C_{14}H_8O_2.$$

Dibrommethylanthracen, $C_{15}H_{10}Br_2$.

Behandelt man das Methylanthracen in Schwefelkohlenstofflösung mit 2 Mol. Br, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und man erhält nach beendigter Reaktion und Abdampfen des CS_2 eine Bromverbindung, welche aus Chloroform, Eisessig usw. in goldgelben, schönen Nadeln kristallisiert, die in großen, dünnen Nadeln sublimieren und bei 156° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel: $C_{15}H_{10}Br_2$.

V.

79. Emil Jäger: Über eine Verbindung von Chloral mit Thymol.

Das Studium der Einwirkung der Aldehyde auf aromatische Kohlenwasserstoffe hat ergeben, daß dabei der Sauerstoff des Aldehydes durch zwei Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird.

Da nun die Phenole sich gegen die Aldehyde ganz ähnlich verhalten, war anzunehmen, daß diese Reaktionen nach ebenso einfachen Gesetzen verlaufen könnten. Die Verbindungen aus dieser Klasse, die Baeyer[1]) beschrieben hat, wie Pyrogallussäure mit Bittermandelöl, salicyliger Säure, Formaldehyd usw., gehören aber einer komplizierteren Reihe an. Ich habe deshalb eine Untersuchung des Thymols in dieser Richtung unternommen, weil zu erwarten war, daß dieser Körper, der so gut kristallisierende Derivate liefert und durch sein einfaches Verhalten ausgezeichnet ist, verhältnismäßig leicht zu dem gesteckten Ziele führen würde.

Dithymyltrichloräthan, $C_{22}H_{27}Cl_3O_2$.

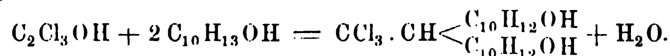
Löst man in einem Molekül Chloral zwei Moleküle Thymol auf und bringt dann unter guter Abkühlung und Umrühren etwa die vier- bis fünffache Menge Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volums Eisessig verdünnt ist, nach und nach hinzu, so scheidet sich allmählich eine weiße, harzartige Masse ab, die, in Wasser gebracht, bald fest und körnig wird. Das gut ausgewaschene Produkt kocht man mit Wasser, nötigenfalls unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf, so lange aus, bis kein Geruch nach Thymol mehr vorhanden ist, kristallisiert einige Male aus Alkohol um und erhält so einen in ziemlich großen monoklinen Spießen mit 1 Molekül Alkohol kristallisierenden Körper, dessen Zusammensetzung $C_{22}H_{27}Cl_3O_2$ + 1 Mol. Alkohol ist. Die Analyse gab:

C 61,43 Proz.; H 6,24 Proz.; Cl 24,91 Proz.

Die Theorie verlangt:

C 61,44 Proz.; H 6,28 Proz.; Cl 24,80 Proz.

Die Umsetzung fand unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung statt:



$$C_2Cl_3OH + 2\,C_{10}H_{13}OH = CCl_3 . CH{<}\begin{matrix}C_{10}H_{12}OH\\C_{10}H_{12}OH\end{matrix} + H_2O.$$

Die Reaktion ist also gerade wie beim Benzol und Chloral verlaufen.

Das entstandene Dithymyltrichloräthan ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Holzgeist, unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure gibt es eine kristallisierende Nitroverbindung, die sehr schwer zu reinigen

[1]) Ber. 5, 25, 280, 1094.

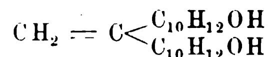
ist, und mit deren Darstellung ich noch beschäftigt bin. In dünner Kalilauge ist das Dithymyltrichloräthan in der Kälte nicht löslich, in der Wärme und in konzentrierter wird es unter Schwärzung zersetzt. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid geben beim Erhitzen damit wohlcharakterisierte Verbindungen, deren Analysen zeigten, daß zwei Säurereste zwei leicht disponible Wasserstoffatome vertreten hatten, die Bindung mit dem Fettkörper also im Benzolringe und nicht in der OH-Gruppe stattgefunden hatte.

Beim Kochen des in Alkohol gelösten Dithymyltrichloräthans mit Zinkstaub wird das Chlor ganz aus demselben herausgenommen, und man erhält, wenn man den Alkohol abdestilliert und den dickflüssigen Rückstand in Wasser gießt, eine weiße, klebrige, jedoch bald fest werdende Masse, die sich an der Luft und am Licht sehr leicht rötet Beim Waschen mit sehr kaltem Eisessig bleibt ein weißer Rückstand, der, einige Male im Vakuum umkristallisiert, in kleinen Würfeln erhalten wurde. Eine Analyse ergab annähernd die für Dithymyläthan + 1 Mol. Essigsäure passenden Zahlen. Bei längerem, vorsichtigem Trocknen bei 138 bis 140° ging alle Essigsäure fort, und die Verbrennung ergab C 80,73 Proz. und H 9,33 Proz., während die Theorie C 80,98 und H 9,20 verlangt. — Es sind demnach alle drei Chloratome durch drei Wasserstoffatome ersetzt worden.

Die Darstellung und Analyse der Acetylverbindung ergab, daß die beiden OH-Gruppen noch intakt in dem Körper vorhanden waren.

Aus den Mutterlaugen der Kristallisationen, besonders aber aus der Essigsäure, mit der das Rohprodukt gewaschen war, wurde durch sehr langes, fraktioniertes Umkristallisieren ein zweites chlorfreies Produkt isoliert, das gegen Licht sehr unbeständig war. Eine Analyse der aus Eisessig erhaltenen, bei 140° getrockneten Kristalle ergab für C 81,32 Proz. und H 8,87 Proz. Die Formel $C_{22}H_{28}O_2$ verlangt C 81,48 Proz. und H 8,64 Proz. — Eine Acetylverbindung zeigte bei der Verbrennung ebenfalls, daß der Körper 2 At. Wasserstoff weniger enthielt, als der vorher erwähnte.

Durch die Behandlung mit Zinkstaub sind demnach ebenfalls die drei Chloratome herausgenommen, jedoch statt 3 nur 1 At. Wasserstoff dafür eingetreten, so daß zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Aldehydrestes eine doppelte Bindung statthaben muß. Die Konstitution ist demnach wohl folgende:



$$CH_2 = C<\begin{matrix} C_{10}H_{12}OH \\ C_{10}H_{12}OH \end{matrix}$$

Versuche, diese doppelte Bindung durch Brom oder ähnliche Körper zu zersprengen, führten zu negativen Resultaten, da bei der ungemein großen Oxydationsfähigkeit dieses Körpers die sich bildenden Produkte sofort verharzen, so daß keine wohlcharakterisierte Verbindung erhalten werden konnte.

Oxydiert man das Gemisch der beiden chlorfreien Körper, wie man es beim Behandeln mit Zinkstaub erhält, mit Ferridcyankalium in neutraler Lösung (bei Gegenwart von Alkalien verharzt alles), so scheiden sich unter Blausäureentwickelung aus dem verdünnten Alkohol nach einiger Zeit, oder schneller beim Erwärmen, eine Menge sehr feiner, stark glänzender, grüner Nädelchen ab, die in ganz dünner Schicht das Licht rot durchlassen.

Durch längeres Auskochen mit Wasser wurden alle Verunreinigungen von unorganischen Körpern entfernt, und die Kriställchen verbrennen dann ohne Rückstand auf dem Platinbleche. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich, bloß aus siedendem Aceton lassen sie sich, aber auch nur mit großen Verlusten, umkristallisieren.

Beim langen Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid lösen sie sich zuletzt farblos auf, und aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten ein mit Kristallen durchsetztes Harz ab; offenbar die entsprechende Alkohol- resp. Acetylverbindung. Leider konnten diese Körper noch nicht im analysierbaren Zustande erhalten werden, da das Harz hartnäckig anhaftet und außerdem aus der Alkoholverbindung an der Luft die ursprüngliche Substanz regeneriert wird.

Die Analysen der grünen Krystalle ergaben im Mittel C 79,61 und H 8,73, Zahlen, die mit der Formel $C_{44}H_{56}O_5$, die für C 79,52 und H 8,44 verlangt, ziemlich gut übereinstimmen. Mit einer gewissen Sicherheit kann man daher annehmen, daß dieselben ein intermediäres Oxydationsprodukt sind, wie das Chinhydron etwa, mit dem sie auch die auffallende Farbenerscheinung gemein haben. Welche Konstitution ihnen jedoch zukommt, und ob sie sich vom Äthan- oder Äthylenkörper ableiten, muß einstweilen noch dahingestellt bleiben.

Aus der, von den grünen Kristallen abfiltrierten, ursprünglichen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der, ausgewaschen und in Alkohol gelöst, schöne, weiße, sechsseitige Tafeln absetzt. Dieselben geben, mit Essigsäure gewaschen und nochmals umkristallisiert, bei der Analyse im Mittel 77,50 Proz. für C und 8,91 Proz. für H. Diese Zahlen stimmen leidlich für die Formel $C_{22}H_{30}O_3$, die C 77,20 Proz. und H 8,77 fordert, doch liegen sie auch wieder so nahe an der Formel $C_{22}H_{28}O_3$, die für C 77,65 Proz. und für H 8,24 Proz. verlangt, daß sie allenfalls auch darauf bezogen werden können, um so mehr, da die Acetylverbindung bessere Ziffern für $C_{22}H_{28}O_3$ gibt.

Nach alledem scheinen die beiden Oxydationsprodukte, wie auch nicht anders zu erwarten, Gemische zu sein, deren Trennung so schwierig ist, daß bis jetzt noch kein genügendes Resultat erzielt werden konnte, um so mehr, da alle Operationen mit verhältnismäßig nur sehr geringen Mengen ausgeführt werden mußten.

Aus demselben Grunde, und besonders wegen der damit ver-

bundenen großen Verluste, konnte auch eine Trennung der Rohprodukte einstweilen noch nicht ausgeführt werden.

Zu dieser vorläufigen Mitteilung hoffe ich die noch fehlenden Resultate binnen kurzem noch hinzufügen zu können.

VI.

80. Edm. ter Meer: Über die Verbindungen von Phenol mit Aldehyden.

Dimethoxylphenylmethan.

Versuche, die Verbindung von Phenol mit Methylal auf direktem Wege zu erhalten, haben bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt; stets entstanden harzartige, nicht kristallisierende, nicht destillierbare Produkte, und ich versuchte infolgedessen, zunächst die Verbindung von Anisol und Methylal zu erhalten, welche aller Voraussetzung nach der Destillation unterworfen werden konnte.

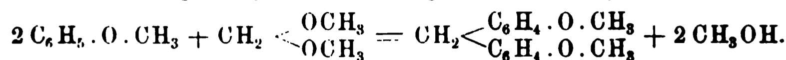
2 bis 3 Mol. Anisol (60 g) und 1 Mol. Methylal (15 g) wurden mit etwa 280 g Eisessig verdünnt, und hierzu eine abgekühlte Mischung von 2 Mol. konzentrierter Schwefelsäure (36 g) und derselben Quantität Eisessig wie vorher (280 g) hinzugegossen. Die anfangs farblose Flüssigkeit erwärmt sich etwas, färbt sich bald rötlich und wird schließlich schön blauviolett. Nach etwa 24stündigem Stehen wird mit Natronlauge neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine dicke, braune Masse, welche der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Bis 200° gehen Äther, Methylalkohol, Anisol und Phenol über; alsdann steigt das Thermometer rasch bis 360°; man wechselt die Vorlage und destilliert ohne Thermometer weiter. Es geht ein farbloses Öl über, das gegen Ende der Destillation mehr und mehr durch Verunreinigungen gelblich gefärbt ist und dann gesondert aufgefangen werden kann. Durch starkes Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt das Destillat zu Kristallen, die mit einem Öl durchtränkt sind, welches jedoch bei weiterer Reinigung wieder Kristalle liefert. Das Gesamtdestillat wird in wenig Alkohol gelöst, gut abgekühlt und durch einen Kristall zum Kristallisieren gebracht.

Der reine Körper führte zur Formel: $C_{15}H_{16}O_2$.

Dimethoxylphenylmethan: $CH_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.O.CH_3}{C_6H_4.O.CH_3}$.

Ber. H	7,01 Proz.;	Gef. H	7,11 Proz.	und	7,05 Proz.
„ C	78,94 „	„ C	78,59 „	„	78,73 „

Die Bildung erfolgt also nach folgender Gleichung:



$$2\,C_6H_5.O.CH_3 + CH_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{OCH_3} = CH_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.O.CH_3}{C_6H_4.O.CH_3} + 2\,CH_3OH.$$

Das Dimethoxylphenylmethan bildet kleine, fettglänzende, rhom-

bische, weiße Blättchen, die beim Kristallisieren prächtig irisieren. Schmelzpunkt 52°; der Siedepunkt liegt bei dem des Quecksilbers. In heißem Alkohol ist es in jedem Verhältnis, in kaltem Alkohol, in Eisessig, Äther, Benzol leicht löslich; unlöslich in Wasser. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit schön roter Farbe, zumal bei gelindem Erwärmen, auf, Wasser fällt alsdann die Substanz nicht mehr. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein und gibt Nitroprodukte.

Vorläufig angestellte Versuche, die CH_3-Gruppen durch Jodwasserstoff zu eliminieren und durch H zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

Dioxyphenyltrichloräthan.

Infolge der Arbeit von Jäger im hiesigen Laboratorium über Thymol und Chloral[1]) versuchte ich auf ähnlichem Wege eine wohlcharakterisierte Verbindung von Chloral und Phenol zu erhalten.

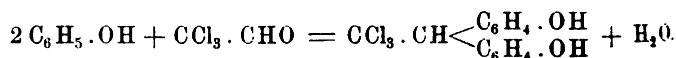
2 Mol Phenol, geschmolzen, und 1 Mol. Chloral werden zusammengegossen und mit Eiswasser gut abgekühlt. Hierzu gibt man etwa das nämliche Volum von drei Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Raumteil Eisessig, nimmt das Gemisch aus dem Eiswasser heraus und gießt, sobald Erwärmung, starke Rötung und heftige Reaktion eintritt, sofort das Gemisch unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Es scheidet sich auf dem Boden eine zähe, rot oder violett gefärbte Masse aus, die durch Waschen und nach längerem Stehen mit Wasser (oft mehrere Tage) fest, flockig, körnig und zuweilen kristallinisch wird. Auf dem Wasserbade wird sie mehrere Tage lang mit Wasser digeriert, und dieses häufig erneuert, bis der Phenolgeruch verschwunden. Die bröcklige, rote Masse wird getrocknet, gepulvert, in Benzol-Alkohol gelöst und umkristallisiert, und die ausgeschiedenen kleinen Kristalle mit kaltem Benzol gewaschen.

Die Analyse führte zur Formel: $C_{14}H_{11}Cl_3O_2$.

Dioxyphenyltrichloräthan: $CCl_3 - CH<\begin{matrix}C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH\end{matrix}$

Ber.	H 3,46	Proz.;	C 52,91	Proz.;	Cl 33,54	Proz.
Gef.	H 3,64	„	C 52,90	„	Cl 33,39	„

Die Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



$$2\,C_6H_5 . OH + CCl_3 . CHO = CCl_3 . CH<\begin{matrix}C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH\end{matrix} + H_2O.$$

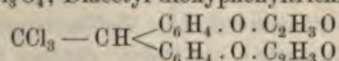
Das Dioxyphenyltrichloräthan bildet kleine, weiße Kristalle; es schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, heißem Benzol und Toluol, schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol. Überschüssige, siedende alkoholische Kalilauge löst es mit roter Farbe unter Abscheidung von Chlorkalium; Säuren scheiden

[1]) Ber. 7, 1197.

aus dieser Lösung ein rotes, schmieriges Produkt aus. Schwefelsäure zersetzt das Dioxyphenyltrichloräthan in der Wärme. Trägt man dasselbe in rauchende Salpetersäure ein, so findet heftige Einwirkung statt, es bilden sich verschiedene Nitrokörper, die aus Eisessig gut kristallisieren. Mit der Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt.

Durch längeres Kochen von 1 Mol. $C_{14}H_{11}Cl_3O_2$ mit etwa 5 Mol. Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler bildet sich die Diacetylverbindung. Man übergießt die entstehende Lösung in einer Schale mit Alkohol, dampft dieselbe auf dem Wasserbade ein, wiederholt diese Operation, bis sämtliche Essigsäure entfernt, und löst den Rückstand in wenig Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich radial gruppierte kleine Nadeln aus, deren Verbrennung die Formel

$C_{18}H_{15}Cl_3O_4$, Diacetyl-dioxyphenyltrichloräthan



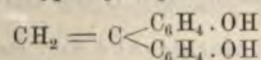
ergab.

Ber. H 3,74 Proz.; C 53,80 Proz.
Gef. H 3,79 „ C 54,02 „

Schmelzpunkt der Verbindung: 138°.

Dioxyphenyläthylen.

Dioxyphenyltrichloräthan wird in Alkohol gelöst, nach und nach Zinkstaub eingetragen und am aufsteigenden Kühler gekocht, bis die aus der Lösung durch Wasser ausgefällte organische Substanz kein Chlor mehr enthält. Gewöhnlich ist dieses nach 24 stündigem Sieden erreicht. Alsdann wird vom Zink abfiltriert und dieses so lange mit siedendem Alkohol ausgelaugt, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr entsteht. Der Alkohol wird zum großen Teil abdestilliert, und das braune Produkt in Wasser gegossen. Es fällt meist ein flockiger Niederschlag (zuweilen ein schmieriges Produkt, das jedoch bald fest wird) aus, der abfiltriert, gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wird. In reinem Zustande bildet der Körper kleine, weiße Kristalle, die zur Formel $C_{14}H_{12}O_2$, Dioxyphenyläthylen:



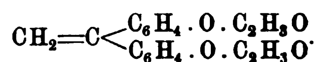
führen.

Ber. H 5,66 Proz.; C 79,24 Proz.
Gef. H 5,66 „ C 79,22 „

Der Körper schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 280°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff. Verdünnte Kalilauge löst ihn in der Kälte und hinterläßt beim Eindampfen Kristalle der Kaliverbindung.

Kocht man 1 Tl. Dioxyphenyläthylen mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid, so scheiden sich Kristalle der Acetylverbindung aus. Durch Behandeln mit Alkohol und Umkristallisieren aus viel Alkohol wurden sie ge-

reinigt und ergaben bei der Verbrennung die Formel $C_{18}H_{16}O_4$. Diacetyldioxyphenyläthylen:



$$CH_2{=}C<\begin{matrix}C_6H_4 . O . C_2H_3O \\ C_6H_4 . O . C_2H_3O\end{matrix}$$

Ber. H 5,40 Proz.; C 72,97 Proz.
Gef. H 5,37 „ C 72,70 „

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in kaltem Alkohol usw. Schmelzpunkt 213°.

Chlor-, Brom-, Nitro-, Sulfoderivate liegen zur näheren Untersuchung vor. Die Oxydation hat bis jetzt wenig ergeben, da die Reaktionen meistens zu weit gehen.

Ich werde die angeführten Körper und deren Derivate näher untersuchen, sowie andere charakteristische Verbindungen von Phenolen und Aldehyden zu erhalten suchen und später darüber berichten.

VII.

81. W. Hemilian: Synthese des Triphenylmethans und des Methylphenyl-diphenylmethans.

(Die Abhandlung ist in dem Abschnitt „Dibenzalaceton und Triphenylmethan" abgedruckt.)

VIII.

82. E. Fischer: Über Fluoresceïn und das Phtaleïn des Orcins.

(Die Abhandlung ist in dem Abschnitt „Phtaleïne" abgedruckt.)

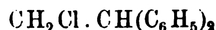
IX.

82a. E. Hepp: Über die Verbindungen von Monochloraldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(Straßburg: Ber. 7, 1409 [1874].)

Monochloraldehyd und Benzol.

In einer früheren Mitteilung wurde bereits gezeigt [1]), daß durch die trockene Destillation des Diphenylmonochloräthans



$$CH_2Cl . CH(C_6H_5)_2$$

Stilben entsteht, indem Salzsäure sich abspaltet und die beiden früher an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Benzolreste sich in der Äthylengruppe symmetrisch verteilen. Hat man das Diphenylmonochloräthan durch vorherige Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt

[1]) Ber. 6, 1439.

so ist die Ausbeute eine theoretische zu nennen; nimmt man zum Ausgangspunkt das rohe Diphenylmonochloräthan, so ist die Ausbeute dennoch keine schlechte und beträgt wenigstens 30 Proz. des angewandten Bichloräthans. Das so erhaltene Stilben ist sofort rein,

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	93,33	93,33
Wasserstoff	6,67	6,50

und erst am Ende der Destillation destillieren flüssige Zersetzungsprodukte von höher kondensierten Kohlenwasserstoffen mit über und in der Retorte bleibt eine schwarze Kohle.

Es war nun anzunehmen, daß die molekulare Umlagerung nur der Wirkung der hohen Temperatur zuzuschreiben sei, und daß man durch weniger energische, Salzsäure entziehende Mittel zu einem isomeren Diphenyläthylen gelangen würde. In der Tat erhält man ein solches äußerst leicht durch Kochen von rohem Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge.

Diphenyläthylen.

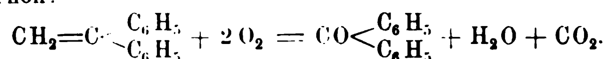
Das Diphenyläthylen ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von hohem spezifischem Gewicht und angenehmem Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Äther und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Auch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt der Kohlenwasserstoff nicht im mindesten und wird bloß etwas dickflüssig. Er siedet nach wiederholtem Rektifizieren bei 277° und läßt sich unverändert und ohne Rückstand destillieren.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	93,33	93,77
Wasserstoff	6,67	6,53

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{14}H_{12}$ und nach seiner Entstehung sowie nach seinen Eigenschaften ist er nichts anderes, als das schon früher erwartete Diphenyläthylen $CH_2 = C(C_6H_5)_2$. Er ist also als Äthylen zu betrachten, in dem zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch zwei Benzolreste ersetzt sind.

Oxydierende Substanzen, wie z. B. das gewöhnliche Chromsäuregemisch, verwandeln das Diphenyläthylen in Kohlensäure, Wasser und Benzophenon:



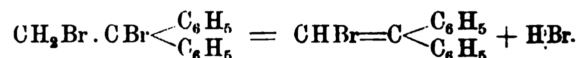
$$CH_2{=}C{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + 2\,O_2 = CO{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + H_2O + CO_2.$$

Beim anhaltenden Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure konnte man ebenfalls das Entstehen von Benzophenon erwarten; indes wird der Kohlenwasserstoff sofort nitriert und man erhält ein Öl, das nicht näher untersucht wurde. Dasselbe gilt für das Produkt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff beim Erhitzen auf unter Bildung einer Sulfosäure.

Diphenyläthan gibt bekanntlich beim Durchleiten durch glühende Röhren geringe Mengen von Stilben; es war demnach interessant, auch das Verhalten von Diphenyläthylen in der Hinsicht zu studieren. Am Ende der Operation hatte sich nun die Röhre mit einer dicken Schicht von stark glänzender Kohle überzogen, und die Vorlage enthielt eine zugleich nach Benzol und nach Diphenyl riechende Flüssigkeit. Diese wurde aber nach dem Abdunsten des Benzols zur pechartigen Masse und es konnte darin keine Spur Stilben nachgewiesen werden. Destillieren durch glühende Röhren im Salzsäurestrome gab keine bessern Resultate.

Höchst charakteristisch ist das Verhalten von Diphenyläthylen gegen Brom. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt, bis auf 1 Mol. desselben genau 1 Mol. Brom verbraucht ist. Nach kurzer Zeit beginnt dann eine lebhafte Bromwasserstoffsäureentwickelung, und aus dem Bromadditionsprodukt, $CH_2Br . CBr(C_6H_5)_2$, entsteht wenigstens teilweise ein durch Bromwasserstoffsäureabspaltung sich daraus ableitender Äthylenkörper, das Diphenylmonobromäthylen.



$$CH_2Br . CBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5} = CHBr{=}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5} + HBr.$$

Genau dasselbe findet statt, wenn an Stelle des Schwefelkohlenstoffs Äther oder Chloroform angewendet wird und in keinem Falle wollte es gelingen, das reine Bromadditionsprodukt zu erhalten. Es wird so beim Verdunsten des Verdünnungsmittels ein farbloses Öl gewonnen, das noch beständig BrH abgibt und welches beim längeren Stehen an der Luft zu prachtvollen, langen Nadeln des obigen Körpers erstarrt. Noch schneller geschieht die Umwandlung, wenn man das Öl gelinde erhitzt oder sogar der trockenen Destillation unterwirft. Von neuem entweicht dabei BrH und es entsteht wieder der reine Äthylenkörper. Ob dieser BrH aber noch mit dem Körper chemisch verbunden war oder ob es, was wahrscheinlicher ist, nur in dem Öl gelöst, das Kristallisieren desselben verhinderte, mag für den Augenblick dahingestellt bleiben.

Zur Analyse wurde das Diphenylmonobromäthylen aus Äther-Alkohol umkristallisiert und über H_2SO_4 getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	64,86	64,90
Wasserstoff	4,25	4,66
Brom	30,89	30,37

Das Diphenylmonobromäthylen $CHBr = C(C_6H_5)_2$ bildet große, bis zollange, aber nicht meßbare Prismen, die bei 50° schmelzen und über 300° destillieren. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Aus allen diesen

Lösungsmitteln kristallisiert es aber ziemlich schwierig und zeigt nur zu gern Überschmelzungserscheinungen. In chemischer Hinsicht ist es dem von Goldschmiedt[1]) beschriebenen Diphenyldibromäthylen vollkommen analog. So verbindet es sich nicht mit Brom und wird von einer Chromsäuremischung nur äußerst schwierig angegriffen. Überhaupt ist seine Reaktionsfähigkeit eine sehr geringe.

Jod wirkt auf das Diphenyläthylen nicht ein, zum Unterschiede vom Styrol, mit dem es sonst große Analogie zeigt.

Von Chlor wird es dagegen äußerst leicht angegriffen. In reines Diphenyläthylen wurde Chlorgas im langsamen Strome eingeleitet, während von außen für gute Abkühlung gesorgt war. Chlorwasserstoffsäure entwich dabei in Strömen, und von neuem trat Entwickelung von Salzsäure ein, als man das gebildete Produkt der trockenen Destillation unterwarf. Zur Analyse wurde das leicht erstarrende Destillat aus Äther-Alkohol umkristallisiert und über H_2SO_4 getrocknet.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}Cl_2$	Gefunden
Chlor	28,51	28,16

Es hat demnach der Körper genau dieselbe Zusammensetzung wie das von Baeyer durch Kochen von Diphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Diphenyldichloräthylen. In physikalischer und chemischer Hinsicht ist er aber von diesem nicht zu unterscheiden und nach einer gütigen Mitteilung von Herrn Hintze stimmt auch die Kristallform genau überein, so daß an der Identität beider Verbindungen wohl nicht zu zweifeln ist.

Auch von Wasserstoff zuführenden Mitteln wird das Diphenyläthylen angegriffen. So wird durch Erhitzen desselben auf 180° mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rotem Phosphor ein Öl erhalten, das nicht mehr das für Diphenyläthylen so charakteristische Verhalten gegen Brom zeigt. Höchst wahrscheinlich ist es Diphenyläthan, $CH_3.CH(C_6H_5)_2$; indes war nicht mehr genug Material zur weiteren Untersuchung vorhanden.

Neben dem Diphenyläthylen entsteht als Nebenprodukt und in sehr geringer Menge ein fester hochsiedender Kohlenwasserstoff, der zur Analyse aus Äther umkristallisiert wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}$
Kohlenstoff	92,42	93,33
Wasserstoff	6,21	6,67

Möglicherweise ist es ein einfaches Kondensationsprodukt des Diphenyläthylens; aus der Analyse läßt sich aber kein sicherer Schluß ziehen.

Der Kohlenwasserstoff kristallisiert aus Äther in kleinen glänzenden Blättchen. Er schmilzt bei 190° und ist sehr schwer löslich in Alkohol

[1]) Ber. 6, 985.

und in Äther. In Lösung von Äther oder Schwefelkohlenstoff verbindet er sich nicht direkt mit Brom.

Es war nun interessant, die Synthese von Stilben und Isostilben auf andere Weise zu versuchen. So hätte man beide Kohlenwasserstoffe aus den beiden Chlorstyrolen



$$C_6H_5 . CCl = CH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5 . CH = CHCl$$

erhalten können, indem man darin, sei es nach der Fittigschen oder nach der Zinckeschen Methode, ein Chloratom durch die Phenylgruppe ersetzte. Bis jetzt ist mir aber eine solche Synthese nicht gelungen.

In der chemischen Literatur befindet sich schon eine Angabe über ein sogenanntes Isostilben. Im Laufe ihrer schönen Untersuchungen über das Benzoin erhielten nämlich Jena und Limpricht[1]) beim Destillieren von Benzoin über glühenden Zinkstaub unter anderen eine ölförmige Verbindung, die bei circa 260° siedete und auf welche das Brom in ätherischer Lösung scheinbar ohne Einwirkung blieb. Dessenungeachtet glaubten letztgenannte Forscher einen mit Stilben isomeren oder polymeren Körper unter den Händen zu haben; das Verhalten ist aber eher dasjenige von Diphenyläthan als von Diphenyläthylen, und auch eine Analyse von Jena und Limpricht ist keinesfalls maßgebend.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{14}H_{12}$	$C_{14}H_{14}$	Jena und Limpricht
Kohlenstoff	93,33	92,31	92,3
Wasserstoff	6,67	7,69	7,2

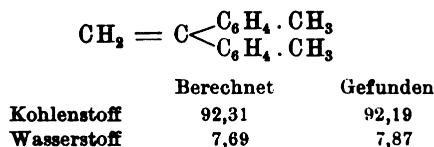
Ich erhielt nun, genau nach den Angaben verfahrend, ebenfalls ein farbloses, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erstarrendes Öl und unterwarf es sofort der Oxydation mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch. Nach eintägigem Kochen war indes in der Flüssigkeit nichts anderes als eine geringe Menge Benzoesäure aufzufinden. Von Benzophenon auch keine Spur. Ich wiederholte das Experiment noch einmal, aber mit demselben Erfolg. Eine weitere Untersuchung des immer nur in sehr geringer Menge auftretenden Öls lag außerhalb der Grenzen meiner Arbeit, und nur so viel kann ich mit Sicherheit behaupten, daß das von mir untersuchte Öl weder Diphenyläthylen noch Diphenyläthan enthielt. Somit wäre das Kochen von Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge bis jetzt der einzige Weg, um das Diphenyläthylen zu beschaffen.

Monochloraldehyd und Toluol.

Schon früher habe ich das Dimethylstilben in Gemeinschaft mit Herrn Goldschmiedt beschrieben[2]).

[1]) Lieb. Ann. 155, 91. — [2]) Ber. 6, 1504.

Wie das Dimethylstilben dem Stilben entspricht, so entspricht dem Diphenyläthylen das auf dieselbe Weise zu gewinnende Ditolyläthylen



$$CH_2 = C < \begin{matrix} C_6H_4 . CH_3 \\ C_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$$

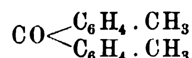
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	92,31	92,19
Wasserstoff	7,69	7,87

Ditolyläthylen.

Das Ditolyläthylen ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von hohem spezifischem Gewicht und angenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 304 bis 305°.

Eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt, bis auf 1 Mol. desselben 1 Mol. Brom verbraucht ist, dann entweicht BrH in Strömen, und es bleibt ein farbloses Öl zurück: das Ditolylmonobromäthylen. Dieser Körper erstarrt aber ungleich schwieriger als die entsprechende Benzolverbindung.

Es schien noch interessant, das Verhalten des Ditolyläthylens gegen Oxydationsmittel zu studieren. In einem kleinen Kolben wurden 9 Tle. konzentrierte Schwefelsäure mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt und damit 6 Tle. Kaliumbichromat zusammengebracht. Als ich nun zu dem noch nicht vollständig erkalteten Gemische etwa 1 g Kohlenwasserstoff hinzugab, fand sofort beträchtliche Erwärmung statt, das Öl wurde unter CO_2-Entwickelung lebhaft angegriffen und nach Verlauf von wenigen Minuten war die Reaktion zu Ende. Man erhält so das von Fischer und Weiler[1]) vor kurzem beschriebene Ditolylketon.

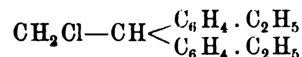


$$CO < \begin{matrix} C_6H_4 . CH_3 \\ C_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$$

Es sind prachtvolle Prismen, deren Schmelzpunkt bei 94° beobachtet wurde.

Monochloraldehyd und Äthylbenzol.

Beim Äthylbenzol wurde nun das Produkt der trockenen Destillation des rohen Diäthylphenylmonochloräthans



$$CH_2Cl—CH < \begin{matrix} C_6H_4 . C_2H_5 \\ C_6H_4 . C_2H_5 \end{matrix}$$

untersucht, weil es mir interessant schien, ob die beim Benzol und Toluol stattfindende molekulare Umlagerung auch bei höheren Kohlenwasserstoffen vor sich geht. Die Reaktion verläuft nun beim Äthylbenzol in derselben Weise wie beim Benzol oder Toluol, und das Diäthyl-

[1]) Ber. 7, 1183.

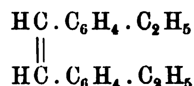
stilben wurde genau auf die schon öfter besprochene Weise erhalten. Um einen Begriff über die Ausbeute zu geben, will ich erwähnen, daß ich aus 48 g Bichloräther und 70 g Äthylbenzol in einer Operation 12,5 g Diäthylstilben gewann.

Diäthylstilben.

Nach dem Auspressen und einmaligen Umkristallisieren aus kochendem Alkohol wurde der Kohlenwasserstoff der Analyse unterworfen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	91,53	91,32
Wasserstoff	8,47	8,39

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{18}H_{20}$ und nach seinen Eigenschaften ist er nichts anderes als das Diäthylstilben



$$\begin{array}{l} HC\,.\,C_6H_4\,.\,C_2H_5 \\ \| \\ HC\,.\,C_6H_4\,.\,C_2H_5 \end{array}$$

Er ist also als Äthylen zu betrachten, in dem zwei nicht an demselben Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Äthylbenzole ersetzt sind.

Das Diäthylstilben bildet farblose, geruchlose, perlmutterglänzende Blättchen, die in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol mehr, in Äther und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Es ist im allgemeinen vielleicht etwas leichter löslich als das Dimethylstilben. Der Schmelzpunkt liegt bei 134,5°; es destilliert bei hoher Temperatur unzersetzt.

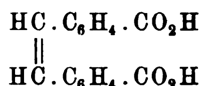
Der Kohlenwasserstoff, in Lösung von Äther oder Schwefelkohlenstoff, verbindet sich direkt mit Brom; dabei findet aber, selbst wenn man in ziemlich verdünnten Lösungen arbeitet, eine beträchtliche BrH-Entwickelung statt, und das Brom wirkt zugleich substituierend, wahrscheinlich auf die im Diäthylstilben enthaltenen Äthylgruppen. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, einen einheitlichen Körper zu gewinnen.

Am meisten Interesse beansprucht das Verhalten des Diäthylstilbens gegen Oxydationsmittel. 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. wurde mit dem $3^1/_2$ fachen Vol. Wasser verdünnt und damit der Kohlenwasserstoff am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten. Dabei beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer weißen, nicht kristallinischen Säure, deren Menge langsam zunimmt. Nach zwei Tagen waren etwa $^2/_3$ des Kohlenwasserstoffs oxydiert. Es wurde nun die gebildete Säure abgegossen, und der rückständige Kohlenwasserstoff mit frischer Salpetersäure in derselben Weise behandelt, bis auch diese Portion beinahe vollständig oxydiert war. Die so gewonnene Säure wurde in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Wasserdämpfen destilliert. Mit Wasserdämpfen ging indes nichts über, und

im Kolben blieb eine auch in kochendem Wasser unlösliche Säure. Diese ist nur durch anhaltendes Kochen mit Zinn und Salzsäure von einer großen Menge gleichzeitig gebildeter Nitrosäure zu befreien. Es geschieht sehr leicht, daß beim Versetzen mit kohlensaurem Natron die filtrierte Lösung noch einen Stich ins Gelbe zeigt, und in dem Falle bleibt nichts anderes übrig, als die mit Salzsäure gefällte Säure nochmals mit Zinn und Salzsäure zu behandeln. Aus der farblosen Lösung scheidet nun Salzsäure reine Terephtalsäure aus.

Auch Äthylbenzoesäure gibt beim Oxydieren mit Salpetersäure Terephtalsäure; indes bemerkt Fittig[1]) ausdrücklich, daß sich keine Spur dieser letzteren bildet, wenn man Salpetersäure von 1,39 spez. Gew. mit dem $2^1/_2$fachen Vol. Wasser verdünnt. In meinem Falle mußte um so mehr einmal gebildete Äthylbenzoesäure vollkommen unversehrt bleiben.

Bei der Oxydation von Diäthylstilben werden demnach zuerst die Äthylgruppen angegriffen; die gebildete Säure



$$\begin{array}{l} HC.C_6H_4.CO_2H \\ \| \\ HC.C_6H_4.CO_2H \end{array}$$

kann aber in verdünnter Salpetersäure nicht bestehen und spaltet sich durch Sauerstoffzufuhr in 2 Mol. Terephtalsäure. Auch das Diäthylstilben gehört daher der Parareihe an.

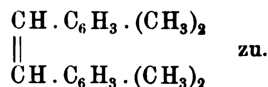
Monochloraldehyd und Xylol.

Ebenso wie bei der Verbindung des Monochloraldehyds mit Äthylbenzol wurde bei derjenigen mit Xylol nur das Produkt der trockenen Destillation untersucht. Die Darstellung geschah absolut in der beim Diphenylmonochloräthan beschriebenen Weise; indes zeigte das gewonnene Produkt keine große Lust zum Erstarren und wurde deshalb einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei zwischen 325 bis 340° ein beim längeren Stehen teilweise erstarrendes Öl übergeht.

Der so erhaltene feste Körper wurde zur Trennung vom noch flüssig gebliebenen Anteile mit der Bunsenschen Pumpe abfiltriert, zwischen Fließpapier gut ausgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	91,53	91,00
Wasserstoff	8,47	8,70

Danach kommt dem Körper die Formel



$$\begin{array}{l} CH.C_6H_3.(CH_3)_2 \\ \| \\ CH.C_6H_3.(CH_3)_2 \end{array} \quad \text{zu.}$$

[1]) Lieb. Ann. 144, 294.

Tetramethylstilben.

Das Tetramethylstilben bildet glänzende Kristallsplitter, die bei 105 bis 106° schmelzen und unzersetzt destillieren. Das Verhalten gegen Lösungsmittel ist im allgemeinen dasjenige des Diäthylstilbens. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Äther und Schwefelkohlenstoff.

In Lösung von Äther oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich der Kohlenwasserstoff direkt mit Brom, und es scheiden sich nach einiger Zeit kleine glänzende Nadeln aus, die in Äther und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich sind. Das Produkt konnte wegen der geringen Menge des vorhandenen Materials nicht näher untersucht werden.

Neben dem festen Tetramethylstilben entsteht nämlich eine ziemlich große Menge von einem flüssigen, bei etwa 335° siedenden Kohlenwasserstoff. Dieser konnte nicht frei von dem darin gelösten Stilben erhalten werden; es ist aber keinem Zweifel unterworfen, daß hier ein wirkliches Isomeres vom Tetramethylstilben vorliegt. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff zuerst entfärbt, dann entweicht BrH in Strömen und nach dem Abfiltrieren von Spuren von Tetramethylstilbenbromid bleibt ein farbloses Öl, das auch beim längeren Stehen an der Luft nicht erstarrt.

Um dieses eigentümliche Verhalten zu erklären, sah ich mich veranlaßt, aus festem Parabromtoluol synthetisches Paraxylol darzustellen, und das aus diesem erhaltene Tetramethyldiphenylmonochloräthan der trockenen Destillation zu unterwerfen. So wurden aus 29 g Xylol und 19 g Bichloräther etwa 2,5 g einer ölförmigen Verbindung und 0,3 g von einem festen Kohlenwasserstoff erhalten.

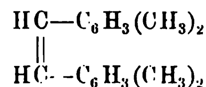
Das Öl zeigte das schon öfter beschriebene Verhalten gegen Brom und wurde sonst nicht näher untersucht. Es ist wohl ein Tetramethylisostilben, welches die beiden Methylgruppen in der Parastellung enthält.

Der feste Kohlenwasserstoff wurde ausgepreßt und einmal aus kochendem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so glänzende Blättchen, die bei 157° schmelzen und bei hoher Temperatur unverändert destillieren. In allen Lösungsmitteln ist er noch weniger löslich als die schon beschriebenen Stilbene.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	91,53	91,51
Wasserstoff	8,47	8,56

Der Körper ist also mit dem Diäthylstilben und dem vorigen Tetramethylstilben isomer, und seinem Aussehen nach ist er ein Tetramethylstilben



$$\begin{array}{l} HC{-}C_6H_3(CH_3)_2 \\ \quad\| \\ HC{-}C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

worin die beiden CH_3-Gruppen in der Parastellung enthalten sind. Nach den heutigen Anschauungen kann aber nur ein Substitutionsprodukt von bisubstituierten Benzolen in der Stellung 1.4 existieren, und demnach wäre die Konstitution dieses Tetramethylstilbens vollständig festgestellt.

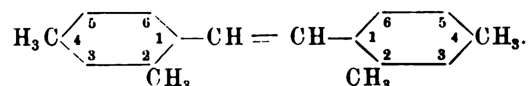
Im Steinkohlenteerxylol kommt dagegen neben einer kleinen Menge Paraxylol eine sehr viel größere Quantität Metaxylol (1.3) vor, und aus dem Metaxylol könnten drei nur durch die Stellung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome verschiedene Stilbene entstehen. Nach den beim Dimethylstilben gemachten Beobachtungen war es also interessant, die Oxydationsprodukte des gewöhnlichen Tetramethylstilbens zu untersuchen.

Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. wurde mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt und damit eine verhältnismäßig geringe Menge Kohlenwasserstoff mit Rückflußkühler 24 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war die Oxydation beendigt, und es schied sich beim Erkalten eine ansehnliche Menge eines weißen, kristallinischen Niederschlages ab. Die Säure wurde nun mit Wasserdämpfen überdestilliert, abfiltriert, abgepreßt und zur Entfernung von Spuren von Nitrokörpern einige Zeit mit Zinn und konzentrierter Salzsäure gekocht, dann in kohlensaurem Natron aufgelöst und aus der filtrierten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Man erhält so ziemlich reine Xylylsäure (1.2.4) vom Schmelzpunkt 122°. Denselben Schmelzpunkt fand Kekulé für seine aus gewöhnlichem Bromxylol mit Natrium und Kohlensäure dargestellte Xylylsäure, während reine Xylylsäure nach Fittig bei 126° schmilzt.

Zur Analyse wurde die Säure nur einmal aus Alkohol umkristallisiert.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72,00	71,69
Wasserstoff	6,67	6,84

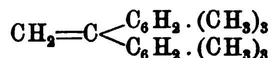
Beim Xylol geht also wie beim Toluol das eine CH_3 an die Parastellung, gegenüber den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, und somit ist die Stellung der anderen Methylgruppen durch die Stellung 1.3 des Xylols festgestellt. Es ist also das Tetramethylstilben aus Steinkohlenteerxylol zum größten Teil wenigstens



Monochloraldehyd und Mesitylen.

Beim Mesitylen wurde das eine Mal Bichloräther, das andere Mal nach Paternò dargestelltes Monochloracetal zum Ausgangspunkt genommen. In beiden Fällen war aber die Ausbeute am Produkt der trockenen Destillation so gering, daß eine nähere Untersuchung mit

großen Kosten verbunden gewesen wäre. Immerhin steht fest, daß der Hauptmenge nach ein ziemlich hochsiedendes Öl entsteht, welches genau das Verhalten des Diphenyläthylens zeigt und höchst wahrscheinlich nichts anderes ist als ein Hexamethylisostilben

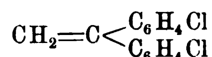


$$CH_2{=}C<\begin{matrix}C_6H_2\cdot(CH_3)_3\\C_6H_2\cdot(CH_3)_3\end{matrix}$$

Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff zuerst vollkommen entfärbt, dann entweicht BrH in Strömen und es bleibt ein beim längeren Stehen an der Luft erstarrendes Öl. Man erhält so prachtvolle Prismen, die bei niedriger Temperatur schmelzen; aber selbst bei sehr langem Stehen erstarrte das Öl nie vollständig, und die Destillation schien es teilweise zu zerstören.

Monochloraldehyd und Chlorbenzol.

Während bei substituierten Benzolen, welche Methyl an Stelle von Wasserstoff enthalten, man bis zum Mesitylen hinaufsteigen muß, um das Molekül gewissermaßen so zu beschweren, daß die Umlagerung vollkommen unmöglich wird, genügt schon der Eintritt eines Chloratoms in das Benzol, um die Bildung von Stilbenen zu verhindern und der Reaktion ihren regelmäßigen Gang zurückzugeben. Das angewandte Chlorbenzol siedete konstant bei 132°. Es verbindet sich weniger leicht mit Monochloraldehyd als das Benzol und das Produkt der trockenen Destillation dieser Verbindung ist ein farbloses, bei etwa 280 bis 285° siedendes Öl. Allem Anschein nach wird so nichts anderes erhalten als ein Dichlordiphenyläthylen



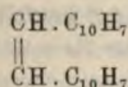
$$CH_2{=}C<\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}$$

Von Natrium wird der Kohlenwasserstoff äußerst leicht, wohl unter Bildung von diphenylartigen Körpern, angegriffen. Mit Brom verbindet er sich weniger leicht als das Diphenyläthylen, und auch von der gewöhnlichen Chromsäuremischung wird er ziemlich schwer oxydiert. Charakteristisch ist, daß bei der Oxydation keine Spur einer aromatischen Säure entsteht, was in der Regel nur bei Isostilbenen geschieht.

Monochloraldehyd und Naphtalin.

Das Produkt der trockenen Destillation des Dinaphtylmonochloräthans ist ein über 360° siedendes Öl, welches auch beim längeren Stehen nicht erstarrt. In Lösung von Schwefelkohlenstoff verbindet es sich mit Brom unter Entweichen von Bromwasserstoffsäure. Dies Verhalten ist aber durchaus nicht charakteristisch für den Kohlenwasserstoff, da Naphtalin genau dieselbe Eigenschaft zeigt. Das so entstandene Bromid ist ein zähflüssiges Öl, das nicht näher untersucht wurde. Nur

die Oxydation konnte die Natur des Körpers aufklären. War es ein dem Diphenyläthylen entsprechendes Dinaphtyläthylen, so mußte Dinaphtylketon entstehen; entsprach es dem Stilben, so mußte man aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff 2 Mol. Naphtoesäure erhalten. Letzteres ist nun scheinbar der Fall. Indes wird bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zugleich die Nitrogruppe in den Kohlenwasserstoff eingeführt und genau wie Fittig bei der Oxydation von Methylnaphtalin erhält man auch hier eine Säure von sehr unliebsamen Eigenschaften, die nicht näher untersucht wurde. Ich glaube dennoch mit Sicherheit annehmen zu können, daß beim Erhitzen der Verbindung von Naphtalin mit Monochloraldehyd molekulare Umlagerung stattgefunden hat, und daß dem Kohlenwasserstoff also folgende Formel zukommt:



$$\begin{array}{l} CH.C_{10}H_7 \\ \| \\ CH.C_{10}H_7 \end{array}$$

X.

82b. E. Hepp: Über die Verbindung von Crotonchloral mit Benzol.

(Straßburg; Ber. 7, 1420 [1874].)

Diphenyltrichlorquarten.

Man hat bis jetzt Verbindungen von Methyl- und Äthylaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kennen gelernt; von höheren Aldehyden wußte man nach den Angaben von Baeyer nur so viel, daß Crotonchloral ebenfalls mit Benzol eine Verbindung eingeht [1]). Diese soll nun etwas näher beschrieben werden.

4 Tle. Benzol und 5 Tle. Crotonchloralhydrat werden unter beständigem Schütteln mit einem Gemisch von etwa gleichen Teilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure versetzt, bis ungefähr das dreifache Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit hinzugegeben ist. Dann läßt man die Flüssigkeit einen Tag ruhig stehen, gießt die gebildete kristallinische Masse in das 10- bis 20fache Volumen Wasser, befreit die wieder geschmolzene Masse durch öfteres Waschen mit heißem Wasser von unzersetztem Crotonchloral und läßt den Körper unter Anwendung von Tierkohle aus kochendem Alkohol auskristallisieren. Auf diesem Wege wird die Verbindung sofort rein und beinahe quantitativ erhalten. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}Cl_3$	Gefunden
Kohlenstoff	61,64	61,39
Wasserstoff	4,17	4,25
Chlor	34,19	34,12

[1]) Ber. 6, 223.

Demnach hat die Reaktion wieder nach dem gewöhnlichen Schema stattgefunden:



$$C_3H_2Cl_3 . CHO + 2\,C_6H_6 = C_3H_2Cl_3 . CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Nur in den letzten Mutterlaugen bleiben Spuren von einem gelben, zähflüssigen Öl, über dessen Natur ich nichts näheres angeben kann.

Das Diphenyltrichlorquarten, aus Äther-Alkohol umkristallisiert, bildet farblose, halbzollange Prismen, die bei 80° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Salzsäureentwickelung sich zersetzen. 1 Tl. löst sich bei 25° in etwa 2 Tln. Äther und in 48 Tln. absoluten Alkohols. Der Kohlenwasserstoff ist somit schwer löslich in kaltem Alkohol und leicht löslich in Äther; er ist ebenfalls leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Über die Kristallform hatte Herr C. Hintze die Güte, mir folgendes mitzuteilen:

Kristallsystem: monoklinisch. Achsenverhältnis: Klinodiagonale (a) zur Orthodiagonale (b) $a : b = 1{,}0865 : 1$. Achsenschiefe (γ) $= 120^\circ 8' 7''$. Flächenzeichen: ∞P, $\infty \bar{P} \infty$, $0P$. Die farblosen, durchsichtigen Kristalle sind nach p nadelförmig ausgedehnt, die Flächen glänzend. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene, der Achsenwinkel ist spitz und die erste Mittellinie ungefähr parallel der Vertikalachse.

Dinitrodiphenyltrichlorquarten.

Durch Eintragen der Crotonchloralverbindung in rauchende Salpetersäure erhalten. Kristallisiert aus Alkohol in kleinen, schwach gelb gefärbten Tafeln, die in Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol schwer löslich sind, leicht löslich dagegen in Äther, Benzol und Chloroform. Schmilzt und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Zusammensetzung: $C_{16}H_{11}Cl_3(NO_2)_2$ (gefunden 26,27 Proz. Chlor, berechnet 26,53 Proz.). Gibt mit alkoholischem Schwefelammonium eine nicht untersuchte Amidoverbindung.

Diphenyltrichlorquartendisulfosäure.

Durch Erwärmen der Crotonchloralverbindung mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Das Barytsalz ist unkristallinisch und wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt. Zusammensetzung: $C_{16}H_{11}Cl_3S_2O_6Ba$ (gefunden 22,60 Proz. Baryum, berechnet 23,05 Proz.).

Die Einwirkung alkoholischer Kalilauge und anderer HCl entziehender Mittel führte zu keinem Resultat. Überhaupt war leider das Produkt der Einwirkung der weiteren Reagentien keineswegs erfreulicher Natur, und es wurden immer dicke, zähflüssige und nicht destillierbare Öle erhalten, so daß von einer weiteren Untersuchung des Diphenyltrichlorquartens Abstand genommen werden mußte.

XI.

82c. Julijan Grabowski: Über Dinaphtylmethan und einige seiner Derivate.

(Straßburg; Ber. 7, 1605 [1874].)

Dinaphtylmethan.

Naphtalin reagiert mit Methylal unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure außerordentlich stark. Es war daher ziemlich schwer, die Bedingungen zu finden, bei welchen man leicht die Bildung von weiteren Kondensationsprodukten vermeiden kann. Die Verdünnung mit Eisessig hat sich bei weitem als unzureichend erwiesen und man mußte andere Verdünnungsmittel suchen, bei welchen die Reaktion besser gemäßigt werden konnte. Die beste Darstellungsmethode ist die folgende: In 20 Tln. Chloroform werden 5 Tle. Naphtalin aufgelöst und mit 1 Tl. Methylal zusammengemischt, dann mit kaltem Wasser abgekühlt und unter fortwährendem Abkühlen 10 Tle. konzentrierte Schwefelsäure in kleinen Quantitäten zugesetzt. Bei dem Zusetzen von Schwefelsäure muß das Ganze stark geschüttelt werden; hat man alle Schwefelsäure zugesetzt, so bleibt die ganze Mischung unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit werden ungefähr 30 Tle. Wasser zugesetzt, das Chloroform abdestilliert, der Rückstand auf dem Seihtuch abgeseiht, mit Wasser ausgewaschen, mit Äther ausgekocht, der ätherische Auszug durch das Seihtuch abfiltriert, auf dem Scheidetrichter vom Wasser getrennt und der Äther auf dem Wasserbade vollkommen abdestilliert. Die zurückbleibende Masse wird auf freiem Feuer aus einer Retorte destilliert, bis die Temperatur über 300° steigt; dann wird die Retorte abgekühlt, die erhaltene pechartige, schwarze Masse in eine kleinere Retorte gebracht und weiter auf freiem Feuer destilliert.

Auf diese Weise erhält man ein dunkelgelb gefärbtes Destillat, das beim Zusammenreiben mit Alkohol vollkommen kristallinisch erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol schon ziemlich reines Dinaphtylmethan liefert. Bei der ersten Kristallisation setzt sich nach der Abkühlung zuerst eine braune, ölige Masse ab, von welcher die klare Lösung abgegossen wird. Man erhält dadurch viel schneller das reine Dinaphtylmethan. Übrigens reicht schon ein doppeltes Kristallisieren aus, um einen fast vollkommen reinen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das rohe Destillat beträgt ungefähr das doppelte Gewicht von dem angewandten Methylal; jedoch ist die Ausbeute an reinem Dinaphtylmethan kaum der Quantität von Methylal gleich.

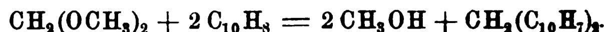
Das reine Dinaphtylmethan ist in Äther, Chloroform und Benzol sehr löslich. Aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung kristallisiert es nach dem Abkühlen in kurzen, farblosen Prismen, die sich in ungefähr 15 Tln. siedendem und 120 Tln. kaltem Alkohol lösen. Je reiner der

Kohlenwasserstoff ist, desto feiner sind die Prismen. Er schmilzt bei 109° und erstarrt langsam zu einer strahlig kristallinischen, farblosen Masse. Er destilliert über 360° ohne Zersetzung und scheint eine ziemlich hohe Temperatur zu ertragen, da die bei der ersten Kristallisation sich zuerst absetzende ölige Masse bei dem Destillieren durch eine glühende, mit Bimsstein gefüllte Röhre noch ziemlich viel von dem Dinaphtylmethan liefert.

Das Dinaphtylmethan, aus Alkohol umkristallisiert und bei 100° getrocknet, besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}$.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}$		Gefunden I	Gefunden II
C_{21}	252	94,03	93,56	93,90
H_{16}	16	5,97	6,05	6,06
	268	100,00		

Die Entstehung des Dinaphtylmethans erklärt sich durch die folgende Gleichung:



$$CH_2(OCH_3)_2 + 2\,C_{10}H_8 = 2\,CH_3OH + CH_2(C_{10}H_7)_2.$$

Es war vor allem interessant, die Oxydationsprodukte kennen zu lernen, da man die Bildung eines Ketons erwarten durfte, welches geeignet ist, festzustellen, ob die Methangruppe sich mit den Naphtalingruppen in der α- oder β-Stellung verbindet. Ich habe deswegen das Dinaphtylmethan mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure drei Tage gekocht und in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140° während 20 Stunden erhitzt, aber in beiden Fällen nur fast vollkommen unverändertes Dinaphtylmethan erhalten.

Mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade sechs Stunden digeriert, bildet es eine Sulfosäure, die nicht näher untersucht wurde.

Mit Pikrinsäure, Salpetersäure und Brom bildet Dinaphtylmethan gut charakterisierte Verbindungen, die im folgenden beschrieben sind.

Pikrinsäure und Dinaphtylmethan.

Dinaphtylmethan verhält sich gegen Pikrinsäure ziemlich merkwürdig; es verbindet sich nämlich nicht mit einem, sondern mit zwei Molekülen Pikrinsäure und liefert eine schön kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung



$$C_{21}H_{16} + 2\,C_6H_2OH(NO_2)_3.$$

Es verbindet sich hier eine jede Naphtalingruppe mit einem Molekül Pikrinsäure, und man sieht daraus, wie vorsichtig man bei der Bestimmung der Molekulargröße eines komplizierten Kohlenwasserstoffs aus der Pikrinsäureverbindung sein muß.

Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man 1 Mol. Dinaphtylmethan mit 2 Mol. Pikrinsäure in der möglichst geringsten Menge von siedendem Chloroform auflöst und zusammenmischt. Nach dem Erkalten setzen sich rotgelbe Prismen ab, die, mit Chloroform aus-

gewaschen, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt, die folgenden Zahlen lieferten:

	Berechnet		Gefunden	
C_{33}	396	54,55	—	54,29
H_{22}	22	3,03	—	3,26
N_6	84	11,57	11,34	11,69
O_{14}	224	30,85	—	—
	726	100,00		

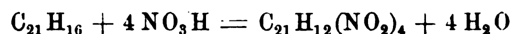
Diese Verbindung schmilzt bei 142 bis 143°; mit Alkalien und Ammoniak wird sie leicht zersetzt und verpufft beim Erhitzen schwach.

Tetranitrodinaphtylmethan.

Rauchende und sogar gewöhnliche Salpetersäure wirkt sehr leicht auf Dinaphtylmethan ein. Das Dinaphtylmethan löst sich bald in 10 Tln. rauchender Salpetersäure in der Kälte auf: nach 12 bis 14 Stunden setzen sich kleine, rhombische, fast farblose Kristalle ab, die, von der Flüssigkeit abfiltriert, mit Eisessig und nachher mit Alkohol ausgewaschen und ausgekocht, im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}N_4O_8$ zeigten:

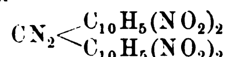
	Berechnet für $C_{21}H_{12}N_4O_8$		Gefunden
C_{21}	252	56,25	56,53
H_{12}	12	2,68	2,97
N_4	56	12,50	12,11
O_8	128	28,57	—

Es ist also ein vierfach nitriertes Dinaphtylmethan nach der Gleichung:



$$C_{21}H_{16} + 4\,NO_3H = C_{21}H_{12}(NO_2)_4 + 4\,H_2O$$

entstanden, wahrscheinlich



$$CN_2 < \begin{matrix} C_{10}H_5(NO_2)_2 \\ C_{10}H_5(NO_2)_2 \end{matrix}$$

Die leichte Nitrierung des Dinaphtylmethans ist sehr auffallend. Es scheint die Anwesenheit der Methangruppe die Nitrierung zu erleichtern, da ich auch von Dinaphtyltrichloräthan und Dinaphtyldichloräthylen schon in der Kälte nur vierfach nitrierte Substitutionsprodukte erhalten habe.

Die zuerst fast farblosen, rhombischen Blättchen von Nitrodinaphtylmethan färben sich bald an dem Lichte goldgelb. Es scheint sich zwischen 260 bis 270° vollkommen zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach. In Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es fast unlöslich; Anilin löst es ziemlich leicht auf.

Der entsprechende Amidokörper wurde nicht untersucht.

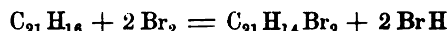
Dibromdinaphtylmethan.

Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man 1 Mol. Dinaphtylmethan in Äther löst und unter Abkühlen mit kaltem Wasser

langsam 2 Mol. Brom zusetzt. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und bald setzt sich eine schwere, ölige Flüssigkeit ab, die nach dem Verdunsten des Äthers kristallinisch erstarrt. Diese kristallinische Masse wird zuerst mit kaltem, dann mit heißem Alkohol ausgewaschen, in wenig siedendem Benzol aufgelöst und umkristallisiert. Bei Anwendung kleinerer Mengen ist es besser, nach dem Auflösen in Benzol ungefähr die Hälfte Alkohol zuzusetzen. Die auf diese Weise gereinigte Substanz hat, mit Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Br_2$ gezeigt.

	Berechnet für $C_{21}H_{14}Br_2$		Gefunden I	Gefunden II
C_{21}	252	59,15	59,19	—
H_{14}	14	3,30	3,50	—
Br_2	160	37,55	—	37,35
	426	100,00		

Sie ist also ein zweifach gebromtes Dinaphtylmethan, das nach der Gleichung:



$$C_{21}H_{16} + 2\,Br_2 = C_{21}H_{14}Br_2 + 2\,BrH$$

entsteht.

Das Dibromdinaphtylmethan zersetzt sich zum kleineren Teil bei der Destillation. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge bleibt es unversehrt. Seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich:



$$CH_2(C_{10}H_6Br)_2.$$

Es kristallisiert aus Alkohol-Benzol in farblosen, kurzen Nadeln, die sich in Warzen vereinigen, und schmilzt bei 193°. In Alkohol ist es ziemlich schwer, in Äther, Benzol und Chloroform viel leichter löslich.

95a. Otto Fischer: Über Methylanthracen und einige Verbindungen desselben.

(Straßburg: Ber. 8, 675 [1875].)

Vor kurzem haben Weiler und ich[1]) mitgeteilt, daß sowohl Dimethylphenylmethan, wie auch -äthan sich in der Hitze zu Methylanthracen kondensieren.

Wenn man Methylanthracen in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, so erhält man, wie früher schon erwähnt, nicht Methylanthrachinon, sondern die bei 283° schmelzende Anthrachinoncarbonsäure, welche beim Erhitzen mit Natronkalk Anthrachinon gibt.

Eine mit letzterer wohl identische Säure wurde kürzlich von Liebermann und von Rath[2]) beim Oxydieren der Anthracencarbonsäure erhalten.

[1]) Ber. 7, 1186 und 1196. — [2]) Ber. 8, 248.

Löst man aber Methylanthracen in überschüssigem Alkohol, setzt darauf gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so tritt durch Oxydation des Alkohols bekanntlich eine lebhafte Reaktion ein. Man läßt den Alkohol von selbst bis auf ungefähr ein Drittel abdampfen und gießt dann ein wenig Wasser zu. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber, kristallinischer Niederschlag ab, den man mit Wasser gut auswäscht, die abfiltrierte Lösung versetzt man mit Wasser, um den Rest des in Lösung befindlichen Körpers zu erhalten.

Der Körper war nach dem Auswaschen und Umkristallisieren aus Alkohol stickstofffrei und löste sich nicht in Kalilauge; er wurde als Methylanthrachinon erkannt. Man reinigt letzteres am besten durch Sublimation. Es gibt nämlich ein gelbes Sublimat von dünnen, astförmig verzweigten Nadeln oder von Blättchen.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{15}	81,08	80,79	80,6
H_{10}	4,50	4,49	4,6
O_2	14,42	—	—
	100,00		

Das Methylanthrachinon schmilzt bei 162 bis 163°. Es löst sich ziemlich leicht in Äther, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich kristallinisch oder in kleinen, gelben Nädelchen ab. Mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt, gibt es die Liebermannsche Anthrachinonreaktion.

Wenn man Methylanthrachinon in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom in eine Röhre einschließt und mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, so erhält man eine gut kristallisierende Bromverbindung, welche, mit Ätzkali auf 180 bis 200° geschmolzen, einen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff gibt.

Am besten erhält man letzteren aus der Sulfosäure. Man erhitzt zu diesem Zwecke Methylanthrachinon mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht von rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 250 bis 270°, gießt die noch nicht ganz erkaltete Flüssigkeit in Wasser, neutralisiert mit kohlensaurem Baryt oder mit Kreide, kocht mehrere Male die schwerlöslichen Baryt- oder Kalksalze mit Wasser aus und filtriert vom abgeschiedenen schwefelsauren Baryt oder Kalk ab. Die Lösung des Kalk- oder Barytsalzes zersetzt man mit kohlensaurem Kali und verdampft die abfiltrierte Lösung des Kalisalzes zur Trockne. Schmilzt man nun dieses Kalisalz mit überschüssigem Ätzkali auf 200°, so nimmt die Schmelze alsbald die Farbenerscheinungen der gewöhnlichen Alizarinschmelze an. Salzsäure fällt den Farbstoff in gelbbraunen Flocken. Man reinigt ihn am besten durch Sublimation. Er sublimiert beim Erhitzen über 200° in roten Büschelchen. Oder man kristallisiert

mehrere Male aus Alkohol und aus Aceton um, und man erhält auch in dieser Weise den Körper rein.

Der Analyse des Körpers gemäß ist derselbe Methylalizarin.

	Berechnet	Gefunden
C_{15}	70,87	71,12
H_{10}	3,94	3,83
O_4	25,19	—
	100,00	

Leider konnte der geringen Menge wegen nur eine Analyse ausgeführt werden. Das Methylalizarin löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; Kalk und Barytsalze erzeugen damit blaue Niederschläge.

Der Schmelzpunkt wurde bei 250 bis 252° gefunden [1]). Das Methylalizarin färbt mit Eisen oder Tonerde gebeizte Baumwolle dem Alizarin sehr ähnlich und ist auch seinem sonstigen Verhalten gemäß dem letzteren sehr ähnlich. So hat auch Herr Kundt, welcher die Güte gehabt hat, das Methylalizarin optisch zu untersuchen, keinen irgendwie erheblichen Unterschied zwischen den Absorptionsspektren gefunden, welche beide Substanzen, in alkoholischem Kali gelöst, zeigen. Es muß daher dahingestellt bleiben, ob das Methylalizarin gewöhnliches Alizarin beigemengt enthält, welches leicht beim Schmelzen mit Kali durch Abspaltung der Methylgruppe entstehen könnte.

---

115. Rudolf Fabinyi: Über Diphenoläthan.

(München; Ber. 11, 283 [1878].)

Ter Meer hat durch Behandlung von Phenol mit Chloral und konzentrierter Schwefelsäure Diphenoltrichloräthan dargestellt; Versuche, durch wasserentziehende Mittel Phenol mit Aldehyd zu verbinden, führten aber bisher zu keinem befriedigenden Resultat; es entstanden stets harzartige Massen, die nicht zum Kristallisieren zu bringen waren.

Auf Rat des Herrn Baeyer unternahm ich die nochmalige Untersuchung dieses Gegenstandes, und es ist mir schließlich gelungen, die vorausgesetzte einfachste Verbindung von Phenol mit gewöhnlichem Aldehyd und deren Benzoylderivat in reinem, kristallinischem Zustande zu erhalten.

Das eingeschlagene Verfahren beruhte auf der Anwendung von Zinntetrachlorid [2]), welches in eine kalt gehaltene Mischung von ge-

---

[1]) Den Schmelzpunkt des ganz reinen Alizarins fand ich in Übereinstimmung mit Liebermann (vgl. Ber. 8, 381, Anmerk. 3) bei 275 bis 277°. — [2]) Dieses Reagens hatte sich auch bei der Darstellung der Phtaleine gut bewährt.

ꞁmolzenem (etwas überschüssigem) Phenol mit Paraldehyd tropfen-
ꞁise unter fortwährendem Umschütteln hinzugefügt wurde.

Die schon durch die ersten Tropfen eingeführte Rötung der ꞁischung durchläuft im Verlaufe der Reaktion sämtliche Nuancen dieser ꞁrbe, das Gemenge wird zäher und bildet schließlich ein halbfestes, ꞁaunrotes Harz. Wenn nach einem halbstündigen Stehen noch Dämpfe ꞁn Zinnchlorid an dem Produkte bemerkbar sind, wird das weitere Zu-ꞁöpfeln unterlassen und das Reaktionsprodukt zunächst mit kaltem ꞁasser möglichst sorgfältig ausgewaschen, hierauf bis zum Schmelzen ꞁ Wasser erwärmt, und diese Operation mit neuen Wassermengen ꞁnige Mal wiederholt. (Das Auskochen mit Wasser muß aus später ꞁnzuführenden Gründen unterlassen werden.)

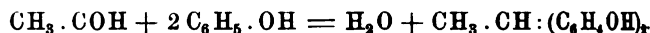
Durch längeres Einleiten von überhitzten Wasserdämpfen werden ꞁe letzten Spuren von Phenol entfernt. Mit den Wasserdämpfen ver-ꞁüchtigt sich zugleich eine nicht unerhebliche Menge eines die Augen ꞁark angreifenden, höchst wahrscheinlich aus Crotonaldehyd bestehenden ꞁörpers. Das zurückbleibende Harz wird in Äther aufgenommen, zur ꞁollständigen Entwässerung über Chlorcalcium stehen gelassen, filtriert ꞁnd der Äther abgedampft. Der Körper bildet nach dem Erkalten ein ꞁunkelbraunes, in dünnen Schichten rot durchscheinendes, äußerst ꞁartes, geruchloses Harz mit muscheligem Bruch.

Gewöhnlich in Anwendung kommende Reinigungs- und Kristalli-ꞁationsmittel reichen bei diesem Harze nicht aus, und es gelingt nur ꞁurch Destillieren in möglichst luftverdünntem Raume, einen beträcht-ꞁcheren Teil des Harzes in brauchbarem Zustande zu erhalten. Zwar ꞁt eine partielle Zersetzung auch hierbei nicht zu vermeiden, denn es ꞁondensieren sich im weiten Vorlegerohre auch Phenol und andere ꞁußerst übelriechende Körper in kristallinischem Gemenge mit dem er-ꞁarteten Kondensationsprodukt.

Die Destillation verläuft bei fortwährendem, starkem Evakuieren - Druck von 0 bis 10 mm — bei einer Temperatur von 225 bis 230° C. ꞁeträgt der Druck über 10 mm und muß die Temperatur um wenige ꞁrade nur gesteigert werden, so erfolgt totale Zersetzung unter massen-ꞁafter Entwickelung weißer Dämpfe.

Der auf diese Weise erhaltene Körper wird am besten durch ꞁiederholtes Auskochen mit Ligroin, in welcher Flüssigkeit er beinahe ꞁollkommen unlöslich ist, von Phenol und den übrigen Verunreinigungen ꞁefreit. Der Rückstand, in kochendem Benzol gelöst und bis zur ꞁarken Trübung mit Ligroin versetzt, ergibt in einigen Stunden eine ꞁrachtvolle Kristallisation weißer, konzentrisch gruppierter, starker ꞁadeln.

Der Körper scheint mit einem halben Molekül Benzol zu kristalli-ꞁeren. Nach Analogie der Kondensationen von Chloral mit Phenol, ꞁhymol usw. läßt sich der Verlauf der Reaktion bei der Kondensation ꞁon Phenol mit Aldehyd durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$CH_3.COH + 2\,C_6H_5.OH = H_2O + CH_3.CH:(C_6H_4OH)_2.$$

Es berechnen sich nun für einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_2$:

C 78,50 Proz. H 6,54 Proz.

Für denselben Körper, mit einem halben Molekül Benzol kristallisiert, $2\,C_{14}H_{14}O_2, C_6H_6$:

C 80,63 Proz. H 6,72 Proz.

Gefunden wurde in der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung an

C 80,66 Proz. H 6,82 Proz.

Daten:

Substanz	0,2600 g
CO_2	0,7690 „
H_2O	0,1595 „

Unzweifelhaft sprechen aber für das in der obigen Gleichung ausgedrückte Atomverhältnis die Resultate von Analysen, welche mit dem aus siedendem Wasser umkristallisierten Körper ausgeführt wurden. Derselbe bildet weiche, weiße, stark glänzende Blättchen. Getrocknet über Schwefelsäure.

Daten:

1.	Substanz	0,2590 g	2.	Substanz	0,2065 g
	CO_2	0,7445 „		CO_2	0,5941 „
	H_2O	0,1532 „		H_2O	0,1217 „

	Gefunden		Berechnet für $CH_3.CH:(C_6H_4OH)_2$
C	78,40	78,46	78,50
H	6,55	6,55	6,54

Das Diphenoläthan[1]) schmilzt bei 122° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich von 180° an stark rötet und bei 230°, bei derselben Temperatur, bei welcher die Verbindung im Vakuum überdestilliert, gänzlich verkohlt. Leider ist die Ausbeute an reiner Substanz bei der bisherigen Darstellungsweise noch immer so gering gewesen, daß außer einer Benzoylverbindung keine weiteren Derivate dargestellt, ebensowenig eingehende Studien ihrer Umsetzungsprodukte vorgenommen werden konnten. Angeführt mag bloß werden, daß Natronlauge und Ammoniak die Verbindung leicht lösen; Säuren fällen den ursprünglichen Körper aus.

Mit Kali geschmolzen, scheint die Substanz bei 180° nicht erheblich verändert zu werden, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein.

In der wässerigen Lösung des Diphenoläthans erzeugt basisches Bleiacetat einen weißen, voluminösen Niederschlag, welcher sich in

---

[1]) Ter Meer (Ber. 7, 1202) hat durch Reduktion des Diphenoltrichloräthans mittelst Zinkstaub nicht Diphenoläthan, sondern Diphenoläthylen (Dioxyphenyläthylen) erhalten vom Schmelzpunkt 280°.

Essigsäure leicht löst. Eisenchlorid ruft einen gelbbraunen Niederschlag hervor, salpetrige Säure eine dunkelgrüne Färbung.

Durch Oxydation konnten bis jetzt weder in saurer noch in alkalischer Lösung charakteristische Körper erhalten werden. Als charakteristische Reaktion auf das Diphenoläthan kann dessen Verhalten zu einer verdünnten ammoniakalischen Silberlösung erwähnt werden. Wird nämlich die Verbindung mit salpetersaurem Silber in ammoniakalischer Lösung erwärmt, so erfolgt deren Zersetzung sehr rasch unter Abscheidung eines Silberspiegels und Auftreten von Aldehydgeruch.

Beim Bromieren der Verbindung in essigsaurer Lösung wurde ein drusige Kristalle bildendes Bromderivat erhalten, doch in einer zur Analyse ungenügenden Menge.

Dibenzoyldiphenoläthan.

Zur Feststellung der Zahl der in der Verbindung enthaltenen Hydroxyle wurde die Darstellung der Benzoylverbindung unternommen. Durch dreistündiges Kochen der reinen Substanz mit Benzoylchlorid, Digerieren des erstarrten, gelblichen Produktes mit verdünntem kohlensaurem Kali, Auswaschen, Trocknen und Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, wurde die Benzoylverbindung in feinen, glänzenden, gelblich weißen, langen Nadeln gewonnen. Die Ausbeute ist theoretisch.

Die Verbindung ist in Benzol schwer, in Äther nur in der Wärme löslich. Am schönsten kristallisiert sie aus Aceton, in welchem sie am leichtesten löslich ist, in meßbaren, zugespitzten Prismen. Der Schmelzpunkt wurde bei 152° gefunden (unkorr.), Färbung der Verbindung tritt erst bei 270° ein. Die geschmolzene Substanz erstarrt erst bei 90° wieder.

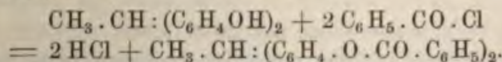
Zur Analyse wurde der Körper über Schwefelsäure getrocknet und im Sauerstoffstrom verbrannt.

Daten:

Substanz	0,2047 g
CO_2	0,5954 „
H_2O	0,0985 „

	Gefunden	Berechnet für $CH_3 . CH : (C_6H_4O . CO . C_6H_5)_2$
C	79,33	79,62
H	5,35	5,21

Es sind somit zwei Benzoylgruppen in das Kondensationsprodukt eingetreten, und die Bildung der Verbindung kann in folgender Gleichung ausgedrückt werden:



$$CH_3 . CH : (C_6H_4OH)_2 + 2\,C_6H_5 . CO . Cl$$
$$= 2\,HCl + CH_3 . CH : (C_6H_4 . O . CO . C_6H_5)_2.$$

Die Untersuchung dieses Gegenstandes wird fortgesetzt.

116. A. Steiner: Über Dithymoläthan.

(München; Ber. 11, 287 [1878].)

Jäger[1]) hat durch Behandlung von Thymol mit Chloral und konzentrierter Schwefelsäure das Dithymoltrichloräthan[2]) erhalten. Aldehyd vereinigt sich unter diesen Bedingungen allerdings auch mit dem Thymol. indessen bilden sich dabei harzartige Produkte, welche nicht in kristallisierten Zustand gebracht werden können. Dagegen gelang es nach demselben Verfahren, welches zur Bereitung des Diphenoläthans gedient hat, die entsprechende Verbindung darzustellen. Das so direkt aus Aldehyd erhaltene Dithymoläthan erwies sich, wie vorauszusehen war, als identisch mit der von Jäger durch Reduktion der Chloralverbindung bereiteten Substanz.

Zur Darstellung der Substanz wird eine Lösung von 50 Tln. Thymol in 10 Tln. Paraldehyd in einem Kolben in kleinen Portionen mit einem Gemisch von gleichen Volumen Zinnchlorid und Chloroform unter beständigem Schütteln und unter Abkühlung versetzt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich bald dunkelrot, wird nach und nach undurchsichtig und bildet schließlich eine zähe, gelbe Masse. Das Zusetzen von Zinnchlorid wird so lange fortgesetzt, als noch eine geringe Erwärmung stattfindet, und bis die Masse weiße Dämpfe auszustoßen beginnt. Man läßt die zähe Masse nun einige Stunden stehen, bringt Wasser hinzu und destilliert das Chloroform ab. Aus dem Rückstand wird das überschüssige Thymol durch Behandlung mit Wasserdampf entfernt, die erhaltene feste Masse getrocknet und aus siedendem Benzol umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet sich die größte Menge des Dithymoläthans als kleine, weiße Nadeln ab. die durch nochmaliges Umkristallisieren aus siedendem Benzol in vollkommen reinem Zustande erhalten werden.

Dithymoläthan.

Aus Benzol kristallisiert Dithymoläthan in kleinen, weißen Nadeln, aus Alkohol in großen Platten. die alsbald an der Luft verwittern, die aus Benzol kristallisierte Substanz gab folgende Zahlen:

0,1500 g Substanz gaben 0,444 g CO_2 und 0,1252 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	80,98	80,73
H	9,20	9,27

Es läßt sich deshalb das Dithymoläthan durch Kristallisieren aus Benzol in vollkommen reinem Zustande erhalten, während es Jäger

[1]) Ber. 7, 1197; Journ. chem. soc. 1877, I, 262. — [2]) Bei der Benennung der Phenolkondensationsprodukte erscheint es zweckmäßig, das Phenol mit der Endsilbe „ol“ statt „yl“ einzuführen, weil bei der letzteren. früher gebrauchten Bezeichnung Zweideutigkeiten nicht zu vermeiden sind, z. B. „Diphenoläthan“. Baeyer.

bei der aus Alkohol oder Essigsäure umkristallisierten Substanz nur durch starkes Erhitzen gelang, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Der Schmelzpunkt des Dithymoläthans liegt bei 185°, Jäger fand 180°. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, beinahe unlöslich in kochendem Petroleumäther.

Diacetyldithymoläthan.

Dithymoläthan wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur unvollkommen acetyliert, dagegen bei tagelangem Erhitzen auf 160 bis 170° vollkommen in die Diacetylverbindung übergeführt:

	Berechnet für $C_{26}H_{34}O_4$	Gefunden
C	76,09	76,19
H	8,29	8,42

Das Diacetyldithymoläthan kristallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°, es läßt sich unzersetzt destillieren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und in heißem Petroleumäther.

Dibenzoyldithymoläthan.

Wie Essigsäureanhydrid verhält sich auch Benzoylchlorid. Man erhitzt Dithymoläthan mit einem kleinen Überschuß von Benzoylchlorid mehrere Stunden im Ölbade auf 150°, löst die gelbgefärbte Masse in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die unreine Benzoylverbindung kristallinisch ab, durch Umkristallisieren aus Alkohol wird der Körper in farblosen Nadeln erhalten, welche bei 190° schmelzen

0,1455 g Substanz gaben 0,4314 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.

	Berechnet für $C_{36}H_{38}O_4$	Gefunden
C	80,90	80,86
H	7,12	7,19

Das Dibenzoyldithymoläthan ist leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Äther und Aceton, schwer dagegen in denselben Lösungsmitteln in der Kälte. Es läßt sich ebenfalls unzersetzt destillieren.

Diäthyldithymoläthan.

Wird Dithymoläthan, in Alkohol gelöst, mit der theoretisch berechneten Menge Jodäthyl (2 Mol.) und Ätzkali in einem Kolben mit Rückflußkühler mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, die alkoholische Lösung eingedampft, hierauf in Wasser gegossen, um das gebildete Jodkalium zu entfernen, die weiße Masse in Alkohol gelöst, so kristallisiert nach längerer Zeit der Äther aus, der durch oftmaliges Umkristallisieren von den harzartigen Beimengungen getrennt werden kann.

Aus Alkohol kristallisiert derselbe in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 72° schmelzen. Beim Trocknen bei 100° ent-

weicht der Kristallalkohol, und es bleibt eine dickflüssige Masse zurück, die nach einiger Zeit porzellanartig wird.

Die vom Alkohol befreite Masse gab folgende Zahlen:

0,0713 g Substanz gaben 0,2125 g CO_2 und 0,066 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{38}O_2$	Gefunden
C	81,67	81,27
H	9,94	10,28

Der Äther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Petroleumäther und Methylalkohol.

Die Versuche, ein kristallisiertes Nitroprodukt zu erhalten, führten zu keinem Resultat, ebensowenig gelang es, ein gut charakterisiertes Bromderivat zu erhalten.

Oxydation des Dithymoläthans.

Wird Dithymoläthan mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oxydiert, so erhält man ein gelbes Öl, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und in der Vorlage zu gelben Kristallen erstarrt, die alle Eigenschaften des Thymochinons[1]) besitzen. Wird das Diacetyldithymoläthan mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert, so erhält man ebenfalls Thymochinon. Mit Chromsäure und Eisessig wird nur eine schmierige Substanz erhalten, die den Thymolgeruch zeigt.

---

149. Paul Becker: Über das Metanitrodiphenylmethan.

(München; Ber. 15, 2090 [1882].)

Victor Meyer hat den Benzylalkohol mit Benzol zu Diphenylmethan kondensiert nach dem Vorgange der Baeyerschen Aldehydsynthesen. Nun war es von Interesse, mittelst der nitrierten Alkohole zu Nitroderivaten des Diphenylmethans zu gelangen, welche sich direkt nicht darstellen lassen, z. B. zu einem Mononitrodiphenylmethan. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Ad. Baeyer versuchte ich die Darstellung des Metanitrodiphenylmethans durch Kondensation von Metanitrobenzylalkohol mit Benzol.

Metanitrobenzylalkohol.

Den Metanitrobenzylalkohol erhielt Grimaux (Zeitschr. f. Ch. 1867. S. 562) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den entsprechenden Aldehyd. In einfacherer Weise erhält man den Alkohol nach der von Richard Meyer (Ber. 14, 2394) für die Gewinnung des gewöhnlichen

[1]) Jäger (Inauguraldissertation, Bonn 1875) hat bei dieser Reaktion ein Produkt erhalten, welches sich wie Thymochinon verhielt, aber bei 143° anstatt 45° schmolz und höchst wahrscheinlich aus teilweise polymerisiertem Thymochinon bestand, vgl. Liebermann, Ber. 10, 2177.

Benzylalkohols angegebenen Methode, indem man sich statt des alkoholischen Kalis wässeriger Kalilauge bedient.

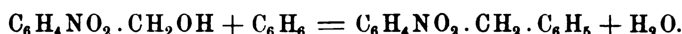
Zu diesem Zwecke trägt man am besten 2 Tle. Aldehyd unter Abkühlen in eine Lösung von 1 Tl. Kali und 6 Tln. Wasser und läßt die Lösung über Nacht stehen. Durch Extrahieren mit Äther und nachheriges Verdunsten des letzteren wird der Metanitrobenzylalkohol als ein gelbes Öl gewonnen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Metanitrodiphenylmethan.

Zur Darstellung des Metanitrodiphenylmethans verfährt man folgendermaßen: 1 Tl. Alkohol wird in der zehnfachen Menge wasserfreien, reinen Benzols gelöst und diese Lösung in die 20fache Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln und Abkühlen eingetragen. Nach vollendeter Operation, die am besten gleich im Scheidetrichter vorgenommen wird, hebt man die Schwefelsäure ab und läßt die Benzollösung in Wasser fließen. Nach Abdestillieren des Benzols sammelt sich auf dem Boden des Kolbens eine ölige Flüssigkeit, welche sich nach der Trennung von dem Wasser durch Chlorcalcium leicht trocknen läßt. Die Ausbeute ist ca. 75 Proz. So wurde das Metanitrodiphenylmethan als eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit erhalten, die in Benzol, Alkohol und Äther leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich nicht unzersetzt destillieren läßt. Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	73,23	73,04 Proz.
H	5,16	5,18 „
N	6,57	6,88 „

Die Kondensation hat somit nach folgender Gleichung stattgefunden:

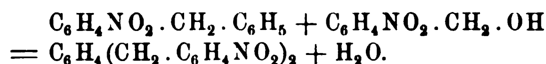


$$C_6H_4NO_2 . CH_2OH + C_6H_6 = C_6H_4NO_2 . CH_2 . C_6H_5 + H_2O.$$

Bei Darstellung des Mononitrodiphenylmethans in größeren Quantitäten beobachtete ich die Bildung eines Nebenproduktes, welches sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit als weißer, kristallinischer Körper ausscheidet. Durch Lösen der Flüssigkeit in absolutem Alkohol wird die Abscheidung der Kristalle bedeutend beschleunigt.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
C	68,96	68,93 Proz.
H	4,59	4,77 „

Der Körper ist also ein Metadinitrodibenzylbenzol und seine Bildung hat wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattgefunden:



$$C_6H_4NO_2 . CH_2 . C_6H_5 + C_6H_4NO_2 . CH_2 . OH$$
$$= C_6H_4(CH_2 . C_6H_4NO_2)_2 + H_2O.$$

Kondensiert man Metanitrodiphenylmethan mit Metanitrobenzyl-

alkohol, so erhält man Kristalle von dem Schmelzpunkte (155°) des Metadinitrodibenzylbenzols.

Dinitrodiphenylmethan.

Trägt man das Metamononitrodiphenylmethan in rauchende Salpetersäure ein, so erhält man beim Eingießen der letzteren in viel Wasser feine, weiße Nadeln, die bei 94° schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
N	10,85	11,21 Proz.

Der Körper ist ein Dinitrodiphenylmethan, in welchem eine Nitrogruppe in der Metastellung steht, und ist isomer mit den von Städel dargestellten Dinitroverbindungen.

Metaamidodiphenylmethan.

Das Mononitrodiphenylmethan läßt sich mit Zinn und Salzsäure sehr leicht reduzieren. Man gewinnt die Base am besten, wenn man das mit überschüssigem Alkali versetzte Reduktionsprodukt mit Äther extrahiert. Die Base kristallisiert aus Ligroin in schönen, meßbaren Kristallen, sie schmilzt bei 46°.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N$	Gefunden
C	85,24	85,38 Proz.
H	7,10	7,39 „

Der Körper ist demnach ein Monoamidodiphenylmethan. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid läßt er sich leicht in die Acetylverbindung überführen, welche aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen kristallisiert.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80,00	80,23 Proz.
H	6,75	7,05 „

Die Acetylverbindung schmilzt bei 91°.

Metanitrobenzophenon.

Durch Oxydation des Metanitrodiphenylmethans mit einer Auflösung von chromsaurem Kali in Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, erhält man nach mehrstündigem Kochen das entsprechende Keton. Dasselbe scheidet sich nach dem Erkalten oder durch Eingießen des Oxydationsgemisches in viel Wasser kristallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bildet es ein kristallinisches, hellgelbes Pulver, das bei 92° schmilzt.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_3$	Gefunden
C	68,72	68,44 Proz.
H	3,96	4,12 „

Mit den Reduktionsprodukten dieses Metanitrobenzophenons bin ich augenblicklich beschäftigt.

156. Mit Paul Becker: Paranitrobenzaldehyd und Aceton.

(München; Ber. 16, 1968 [1883].)

Kondensiert man Bittermandelöl mit Aceton bei Gegenwart von Alkalien, so bildet sich nach Claisen[1]) unter Wasserabspaltung das Methylketon der Zimtsäure. Orthonitrobittermandelöl liefert dagegen nach Baeyer und Drewsen[2]) bei gleicher Behandlung ohne Wasserabspaltung ein aldolartiges Produkt — das Methylketon der Orthonitro-β-phenylmilchsäure —, welches erst durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in Orthonitrocinnamenylmethylketon übergeht.

Baeyer und Drewsen haben diesen auffallenden Unterschied in dem Verhalten des substituierten Aldehydes durch die Annahme erklärt, daß in beiden Fällen zuerst aldolartige Produkte gebildet werden, von denen aber nur das nitrierte eine hinreichende Beständigkeit besitzt, um unter den Versuchsbedingungen existieren zu können, während das nicht nitrierte sofort ein Molekül Wasser verliert. Es mußte dabei aber dahingestellt bleiben, ob diese beständigmachende Wirkung der Nitrogruppe ihrer Anwesenheit allein, oder auch ihrer Stellung zuzuschreiben sei.

Die Beantwortung dieser Frage hat ein gewisses theoretisches Interesse, weil nach Baeyer und Drewsens Versuchen in der Anwendung nitrierter Verbindungen ein Mittel gegeben ist, vergängliche Übergangszustände festzuhalten, und es dabei von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob man zu diesem Zwecke sich immer der oft schwer darzustellenden Orthoverbindungen bedienen muß. Wir haben deshalb die Kondensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton studiert und dabei gefunden, daß die Nitrogruppe in der Parastellung ebenso wirkt wie in der Orthostellung.

Paranitro-β-phenylmilchsäuremethylketon.

Die Kondensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton muß unter Anwendung derselben Vorsichtsmaßregeln geschehen, wie die der Orthonitroverbindung, weil sonst Verharzung eintritt.

Man löst 1 Teil Paranitrobenzaldehyd in 6 bis 8 Gewichtsteilen Aceton und läßt, am besten in einer Kältemischung, so lange unter fortwährendem Umrühren eine einprozentige Natronlauge langsam hinzutropfen, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch wird, wozu ungefähr 1,2 ccm Natronlauge auf 1 g Aldehyd erforderlich sind. Infolge der durch die Kältemischung erzeugten niedrigen Temperatur scheidet sich während dieser Operation der Aldehyd zum Teil wieder aus. Man nimmt deshalb das Kölbchen aus der Kältemischung heraus und läßt es sich durch die Zimmertemperatur so lange erwärmen, bis die Nadeln verschwinden.

---

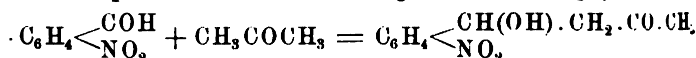
[1]) Ber. 14, 2470. — [2]) Ber. 15, 2856.

Nach genauem Neutralisieren mit Salzsäure destilliert man nun das Aceton ab und gießt das zurückbleibende Öl und die Chlornatriumlösung auf ein großes Uhrglas. Das nach kurzer Zeit erstarrte Öl liefert nach dem Abpressen und Umkristallisieren aus Äther große, farblose Kristalle des Kondensationsproduktes von völliger Reinheit.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$	Gefunden I	II	
C	57,41	57,25	—	Proz.
H	5,26	5,34	—	„
N	6,69	—	6,82	„

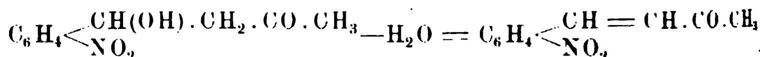
Der Körper hat sich also nach folgender Gleichung gebildet:



Das Paranitro-β-phenylmilchsäuremethylketon schmilzt bei 58°, löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und ist unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Kocht man das Kondensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid, Säuren oder Wasser, so geht es in Paranitrocinnamylmethylketon (Paranitrobenzylidenaceton) über, welches den Schmelzpunkt 110° hat und dem durch direktes Nitrieren aus Benzylidenaceton dargestellten Produkt völlig gleich sieht. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$	Gefunden	
C	62,82	62,92	Proz.
H	4,71	4,80	„

Also auch in der Parareihe findet sehr leicht eine Wasserabspaltung statt:



Schon durch ein gelindes Oxydationsmittel, wie Eisessig und chromsaures Kali, geht das Kondensationsprodukt in Paranitrobenzoesäure über, deren Schmelzpunkt zu 237° anstatt 240° gefunden wurde.

Von besonderem Interesse mußte das Verhalten des Kondensationsproduktes gegen Alkalien sein, da die entsprechende Orthoverbindung bei der Behandlung mit diesen Reagentien bekanntlich Indigo liefert.

Paranitrodicinnamylmethylketon.

Bringt man das oben beschriebene Milchsäureketon in wässeriger oder alkoholischer Lösung ohne Vorsicht mit Kali- oder Natronlauge zusammen, so entsteht ein brauner, harziger Niederschlag neben Paranitrocinnamylketon. Bei Einhaltung folgender Bedingungen läßt sich dagegen ein glattes Resultat erzielen.

In eine Lösung der Substanz in viel heißem Wasser läßt man einen Tropfen einer 30prozentigen Kalilauge einfallen, rührt um, wartet einige Minuten, setzt dann wieder einen Tropfen hinzu und fährt damit fort.

bis die anfangs entstandene weißliche Trübung einem citronengelben, kristallinischen Niederschlage Platz gemacht hat. Dieser wird abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert, aus welchem die neue Substanz sich in Form schwefelgelber, glänzender Blättchen abscheidet. Sie ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform sehr schwer, in Wasser und Ligroin gar nicht, dagegen in Eisessig leichter löslich und schmilzt bei 254°.

Die Analyse derselben ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Paranitrocinnamylmethylketons übereinstimmen.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$	Gefunden I	Gefunden II	
C	62,82	62,81	62,88	Proz.
H	4,71	4,82	4,92	"
N	7,33	7,72	—	"

Bei der Behandlung mit Eisessig und chromsaurem Kali liefert der Körper Paranitrobenzoesäure, woraus hervorgeht, daß die Nitrogruppe nicht an der Reaktion teilgenommen hat. Da ferner eine Beteiligung des Benzolkernes wegen der großen Beständigkeit desselben im nitrierten Zustande unwahrscheinlich ist, so bleibt nur die Annahme einer Wasserabspaltung von der Seitenkette übrig, welche wegen der gänzlichen Verschiedenheit der Substanz von dem Paranitrocinnamylketon und ihrer großen Schwerlöslichkeit offenbar von einer Kondensation zwischen den Seitenketten begleitet wird. Ob diese Kondensation zwischen zwei oder drei Molekülen stattfindet, muß dahingestellt bleiben, weil es uns nicht gelang, die Nitrogruppe auf dem üblichen Wege zu entfernen. Wir haben indessen den Namen Paranitrodicinnamylmethylketon gewählt, um dem Körper wenigstens eine Bezeichnung zu geben.

Das Ergebnis des Studiums der Einwirkung von Alkalien auf Paranitro-β-phenylmilchsäureketon ist daher schließlich, daß diese ebenso wie Essigsäureanhydrid und kochendes Wasser eine Wasserabspaltung bewirken, jedoch mit dem Unterschiede, daß dabei zugleich eine Kondensation stattfindet, während die zuletzt genannten Reagentien einfach Paranitrocinnamylmethylketon entstehen lassen. Eine Ähnlichkeit dieser Produkte mit dem bei der Einwirkung von Alkalien auf die entsprechende Orthonitroverbindung entstehenden Indigo ist nicht vorhanden, was seine Erklärung einfach darin findet, daß die Nitrogruppe in der Parastellung intakt bleibt, während sie in der Orthostellung ihren Sauerstoff auf die Seitenkette überträgt und damit unter Abspaltung von Essigsäure die dem Indigo eigentümliche Atomgruppierung erzeugt. Wohl scheint aber der Vorgang in beiden Fällen im Anfangsstadium derselbe zu sein. Bei der Erzeugung von Indigo oder Indigoderivaten aus Nitrosubstitutionsprodukten, welche eine Seitenkette enthalten, kann man, wie an einem andern Orte gezeigt werden soll, stets nachweisen, daß entweder die Nitrogruppe oder die Seitenkette zuerst angegriffen wird. In diesem Falle lehrt das Verhalten der Paranitroverbindung,

daß der Anstoß zur Indigobildung von der Wasserabspaltung der Seitenkette ausgeht, wodurch ein labiler Atomkomplex hervorgebracht wird, der zur Herstellung des Gleichgewichtes nicht auf die Seitenkette des eigenen oder fremden Moleküls, sondern auf die ihm mehr zusagende, in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe angewiesen ist.

---

163. A. Basler: Über Kondensationsprodukte des p-Nitrobenzylalkohols.

(München; Ber. 16, 2714 [1883].)

Der Zweck dieser Arbeit war einerseits, das auf direktem Wege nicht faßbare p-Mononitrodiphenylmethan und seine Abkömmlinge zu erhalten, andererseits die Konstitution des schon lange bekannten Benzylphenols aufzuklären, und es ist die Untersuchung größtenteils im Laboratorium des Herrn Prof. Baeyer und auf dessen Veranlassung ausgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich die p-Nitrozimtsäure und deren Äther, woraus durch Oxydation der Aldehyd und mit KOH der p-Nitrobenzylalkohol dargestellt wurde.

Da ich nach der einzigen damals bekannten (1882) ziemlich relativen Patentangabe in den Ber. 14, 2317 und 2576 nur sehr geringe Ausbeuten erhielt und ich den p-Nitrobenzaldehyd für wichtig genug halte, so erlaube ich mir, als Resultat einer langen Reihe quantitativer Versuche die verbesserte Methode zur Darstellung zu geben:

Darstellung des p-Nitrobenzaldehyds.

Man löst die gut getrocknete, reine (gefällte) p-Nitrozimtsäure oder deren umkristallisierte Äther in englischer Schwefelsäure (nähere Angaben siehe untenstehende Tabelle), trägt allmählich den feingepulverten trockenen Salpeter ein und reguliert dabei die Temperatur wie angegeben. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die dicklich gewordene Masse circa 6 Stunden stehen und gießt dann auf die 10fache Menge Schnee oder Eiswasser, koliert den kristallinischen, weißgelblichen (nicht schleimigen) Niederschlag ab, dekantiert in 3 Proz. Sodalösung zirka 6 Stunden, koliert abermals, wäscht gut aus und treibt den Aldehyd mit Wasserdampf über (wobei man das Destillat stets wieder benutzt), oder kristallisiert direkt aus heißem Wasser um. Hat man richtig operiert, so löst sich hierbei alles ohne einen schmierigen Rückstand (Friedländers Dinitrokörper [1]).

Die unten angegebenen Mengen und namentlich Temperaturverhältnisse sind genau einzuhalten, da sich andernfalls die Ausbeute und Reinheit sehr verschlechtert.

---

[1]) Ber. 14, 2577.

p-Nitrobenzaldehyd.

1. Aus der freien Säure:
96,5 g Säure in
1300 „ engl. Schwefelsäure
135 „ Salpeter
45—55° Temperatur
60—70 Proz. Ausbeute

2. Aus dem Äthyläther:
110,5 g Äther
1500 „ Schwefelsäure
151 „ Salpeter
60—65° Temperatur
65—75 Proz. Ausbeute.

3. Aus dem Methyläther:
103,5 g Äther
1400 „ Schwefelsäure
135,5 „ Salpeter
60—70° Temperatur
90—95 Proz. Ausbeute.

NB. Die Reinigung des Rohproduktes mit $NaHSO_3$ ist nach meinen Erfahrungen sehr unrationell, da beim Zersetzen der Doppelverbindung stets Verschmierung und Verlust eintritt.

Darstellung des p-Nitrobenzylalkohols.

1. Aus p-Nitrobenzaldehyd mit wässerigem KOH.

Als bestes Resultat (80 bis 90 Proz.) habe ich folgendes gefunden: Man trägt 1 Tl. reinen, feinst pulverisierten Aldehyd in 5 bis 6 Tle. Natronlauge von 15 Proz. unter stetem Umrühren. Nach kurzer Zeit erwärmt sich das Gemisch unter Ausscheidung des Natronsalzes der p-Nitrobenzoesäure (in Blättchen); ist die Masse durch weitere Ausscheidung des Alkohols fast fest geworden, so läßt man noch circa 12 Stunden stehen. Hierauf löst man in wenig Wasser und extrahiert mit Äther, verdunstet diesen und kristallisiert aus heißem Wasser um, woraus sich der Alkohol in breiten, langen, gelblichen Spießen vom Schmelzpunkt 92° abscheidet. Diese färben sich am Lichte bald gelblichgrün.

2. Aus p-Nitrobenzylacetat.

Nach der bekannten Methode habe ich aus Benzylchlorid das Acetat dargestellt, dieses nitriert, und daraus auf folgende Weise den Alkohol erhalten:

In 40 Tln. Sprit löst man in Siedehitze
20 Tle. p-Nitrobenzylacetat und gibt nun unter gutem Umschütteln
35 Tle. einer 15proz. Natronlauge (wässerige Lösung) zu.

Nach fünf Minuten kühlt man rasch ab und gießt den bräunlichen Brei in circa 200 Tle. Eiswasser und koliert den Niederschlag ab. Die Ausbeute ist eine gute, circa 75 Proz.

Kondensation von p-Nitrobenzylalkohol und Benzol mittelst konzentrierter Schwefelsäure.

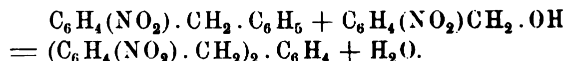
Zunächst ist zu beachten, daß der Alkohol ganz rein, namentlich frei von Aldehyd (und den aus etwa vorhanden gewesenen Dinitrover-

bindungen **Friedländers** s. o. entstandenen Produkten!) sein muß, da sonst starke Verschmierung eintritt unter Bildung blauer oder roter Farbstoffe. Da ich diesen letzteren Umstand anfangs der zu großen Konzentration der H_2SO_4 (1,84) zuschrieb, so verdünnte ich dieselbe mit Eisessig, erhielt aber statt des gesuchten Mononitrodiphenylmethans nur p-Nitrobenzylacetat, wie solches die Analyse, der Schmelzpunkt und das sonstige Verhalten des Körpers bewies.

Ein anderer unangenehmer Umstand bei der Kondensation ist der, daß sich der Alkohol in Benzol nicht löst. Ich versuchte daher den Alkohol in der Schwefelsäure zu lösen. Er löste sich allerdings, aber wahrscheinlich unter Bildung von Äther, so daß ich nur sehr geringe Ausbeute erhielt. Ich ging daher folgendermaßen zu Werke: 1 Tl. des feinstpulverisierten Alkohols wurde in 20 Tln. Benzol (reinsten kristallisierten und fraktionierten) suspendiert und dazu unter Umschütteln 10 Tle. englische (reine) Schwefelsäure zugegeben, 5 bis 10 Minuten im Schütteltrichter geschüttelt, wobei sich der Alkohol löste und die ganze Schwefelsäurelösung dunkler (bräunlich, nicht blau!) wurde. Hierauf wurde die Schwefelsäurelösung von der klaren Benzollösung abgelassen in Wasser (vierfache Menge), dieses wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt und das Benzol abdestilliert, ebenso das der ersten Benzollösung. Der Rückstand der Benzollösung war ein schwach bräunlich gefärbtes Öl, welches zwei Körper enthielt, die sich dadurch trennen lassen, daß man nach vollständiger Verjagung des Benzols den öligen Rückstand mit Äther (wenig) und Alkohol versetzt und 12 bis 24 Stunden stehen läßt; dadurch scheidet sich der in dem Öle gelöst gewesene Körper als fein kristallinische Masse (meist rötlich gefärbt) ab. Derselbe wurde aus viel heißem Alkohol umkristallisiert, wobei er sich in weißen, kleinen, konzentrisch gruppierten Nädelchen ausschied, die bei 146° schmelzen, aber schon bei 140° erweichen. Der Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in Eisessig (heiß) leichter, in Benzol ziemlich leicht löslich und ist ein

Dinitrodibenzylbenzol, $(C_6H_4(NO_2)CH_2)_2C_6H_4$,

entstanden nach der Gleichung:



$$C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_5 + C_6H_4(NO_2)CH_2.OH = (C_6H_4(NO_2).CH_2)_2.C_6H_4 + H_2O.$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

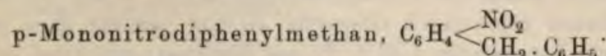
	I	II	Berechnet $C_{20}H_{16}N_2O_4$
C	68,85	68,83	68,96
H	4,74	4,90	4,59
N	—	—	—

Ich versuchte auch die Oxydation und Reduktion dieses Körpers, allein ich hatte zu wenig Material, um die Produkte analysieren zu können:

Es sind Körper, die ebenfalls in allem sehr schwer löslich sind:

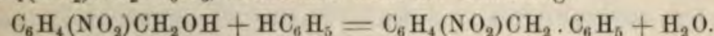
etwas in heißem Eisessig und Benzol. Das **Oxydationsprodukt** kristallisiert in sehr kleinen, weißen Nädelchen, die sich sehr rasch ziegelgelb färben.

Das **Reduktionsprodukt** löst sich nur in heißem Eisessig und Benzol und sein salzsaures Salz kristallisiert in farblosen, kleinen Nädelchen, die in Wasser fast unlöslich sind.



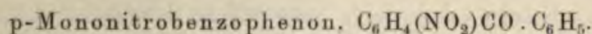
p-Mononitrodiphenylmethan, $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2 . C_6H_5}$.

Das bei der Kondensation (nach Trennung von obigem Dinitrodibenzylbenzol) in der Ätherlösung befindliche Öl wurde von Äther befreit und erstarrte in der Kälte nach einiger Zeit zu einer strahligen, bräunlichen Masse. Diese Kristalle sind in Wasser (heißem) kaum löslich, leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol usw., schwer löslich in kaltem Ligroin. (Mit Wasserdampf kaum flüchtig.) Aus letzterem Lösungsmittel wurden die Kristalle zur Reinigung umkristallisiert (kalt) durch freiwillige Verdunstung, wobei sich der Körper in zollangen, farblosen Spießen abschied, die bei 31° schmelzen. Aus Alkohol (ziemlich viel) erhält man ihn beim freiwilligen Verdunsten in prächtigen, meßbaren Prismen. Er erwies sich als p-Mononitrodiphenylmethan, $C_6H_4(NO_2)CH_2 . C_6H_5$, entstanden nach der Gleichung:



$$C_6H_4(NO_2)CH_2OH + HC_6H_5 = C_6H_4(NO_2)CH_2 . C_6H_5 + H_2O.$$

Bei der Oxydation dieses Körpers erhält man das



p-Mononitrobenzophenon, $C_6H_4(NO_2)CO . C_6H_5$.

Man verfährt dabei am besten so, daß man den Kohlenwasserstoff in Eisessig löst und dazu die berechnete Menge Chromsäure zugibt und am Rückflußkühler mehrere Stunden erhitzt, bis sich beim Erkalten der neue Körper nicht mehr schmierig ölig, sondern in weißen, festen Blättchen ausscheidet. Mit verdünnter H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ geht die Oxydation infolge des niederen Schmelzpunktes des Kohlenwasserstoffs sehr langsam unter höchst unangenehmem Stoßen von sich; auch muß man die Schwefelsäure ziemlich konzentriert (1 : 1) nehmen.

Die auf die obige Weise abgeschiedenen Kristalle kristallisiert man aus Alkohol (absolut) um, wobei sie sich in kleinen, weißen Blättchen abscheiden, wie aus der sauren Lösung. Dagegen kristallisiert das Keton aus verdünntem Sprit in kleinen, weißen Nädelchen, die bei 138° schmelzen. Das Keton ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, ebenso in kaltem Wasser, in heißem Alkohol leicht löslich, in heißem Wasser leichter, in Ligroin wenig löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff, in Benzol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	I	II	Berechnet
C	68,70	68,53	68,72 Proz.
H	4,07	4,01	3,96 „

Monoamidodiphenylmethan, $C_6H_4(NH_2)CH_2C_6H_5$.

Wenn man das Mononitrodiphenylmethan am Rückflußkühler längere Zeit mit Zinn und Salzsäure erhitzt, bis das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl des Kohlenwasserstoffs in Lösung gegangen (was ziemlich lange dauert, 8 bis 10 Stunden), so scheidet sich beim Erkalten das Zinndoppelsalz der Monoamidoverbindung in weißen Blättchen aus. Man filtriert diese durch Glaswolle ab und versetzt dann mit überschüssiger Natronlauge (von 1 : 3) und extrahiert mit Äther, oder treibt mit Wasserdampf über (schwer) und kristallisiert aus wenig kaltem Ligroin um, woraus sich die freie Amidoverbindung bei freiwilligem Verdunsten in weißen, blumenkohlartigen Kristallen abscheidet, die sich an der Luft sehr leicht gelb färben und verändern. Diese Kristalle schmelzen bei 34 bis 35°. In Ätherlösung färben sich die Kristalle sehr leicht gelb und kristallisieren immer ölig. Man muß daher diesen Abdampf wiederholt mit wenig kaltem Ligroin ausziehen.

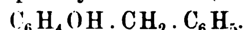
Salze der Amidoverbindung:

Das Zinndoppelsalz kristallisiert aus stark saurer Lösung in kleinen, weißen Blättchen, aus heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (Trübung) in spießigen Blättchen. Durch konzentrierte Salzsäure wird dasselbe in feinen, farblosen Nadeln aus wässeriger Lösung gefällt.

Das salzsaure Salz, in heißem Wasser leicht löslich, kristallisiert ebenfalls unter Zersetzung (Trübung) in langen, haarfeinen, farblosen Nadeln.

Das schwefelsaure Salz kristallisiert in kurzen, konzentrisch gruppierten Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem ziemlich schwer löslich sind.

p-Monooxydiphenylmethan (Benzylphenol).



$C_6H_4OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Diazotiert man die Amidoverbindung (das schwefelsaure Salz), indem man das Schwefelsäuresalz bildet und dazu (ohne Rücksicht auf dessen Schwerlöslichkeit) etwas Schwefelsäure (verdünnt) im Überschuß und allmählich die berechnete Menge KNO_2 gibt (in einer Kältemischung), so löst sich das Sulfat nach und nach fast vollständig und dann ist die Diazotierung beendigt. Man läßt kurze Zeit stehen, erwärmt darauf ganz allmählich bis höchstens 60°, bis kein Stickstoff mehr entweicht, und läßt rasch erkalten, wobei sich die gebildete braun gefärbte und etwas harzige Oxyverbindung abscheidet. Man schüttelt die saure Lösung mit Äther aus, verdampft diesen und erhitzt nun die etwas schmierige Masse längere Zeit mit Zinn und Salzsäure, um die etwa unangegriffene Amidoverbindung in das Zinnsalz zu verwandeln.

Man kann dann schließlich direkt aus dieser sauren Lösung die Oxyverbindung wiederholt mit kaltem Ligroin ausziehen oder mit Wasserdampf übertreiben, was allerdings schwer geht und wobei immer

Spuren der (durch die Wasserdämpfe zersetzten Salze) Amidoverbindung mit übergehen, daher man das Übergegangene nicht mit Äther — in dem beide Körper leicht löslich sind — sondern mit Ligroin ausschüttelt.

Durch freiwillige Verdunstung erhält man dann das Benzylphenol in prachtvollen, zollangen, farblosen, schmalen Nadeln, die bei 81,5° schmelzen (gegenüber anderen Angaben bei 80° und 84 bis 85°).

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Berechnet	
C	84,39	84,78	Proz.
H	6,72	6,52	„

Der Körper ist offenbar identisch mit dem von Paternò (Ber. 5. 288 und 435) aus Benzylchlorid und Phenol mit Zinkstaub dargestellten, und es wäre somit die Parastellung auch für diesen nachgewiesen (Ber. 15, 153).

Dinitrodiphenylmethan.

Trägt man das p-Mononitrodiphenylmethan in rauchende Salpetersäure ein, so entsteht ein bei 175° schmelzender, in Alkohol ziemlich leicht löslicher Körper, der aus diesem Lösungsmittel in prachtvollen, langen, feinen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln kristallisiert, die ganz auffallend nach Moschus riechen und vielleicht identisch sind mit Doers (Ber. 5, 795) Isodinitrodiphenylmethan.

Näheres über diesen Körper sowie über die Amidoverbindung usw. hoffe ich später mitteilen zu können.

Zum Schlusse möchte ich, um einer Kollision auf meinem jetzigen Arbeitsgebiete vorzubeugen, die vorläufige Mitteilung machen, daß ich demnächst eine Arbeit über ein β-Lacton der Paranitrophenylmilchsäure, sowie über Bromwasserstoffadditionsprodukte der p-Nitrozimtsäure und deren Derivate folgen lassen werde.

VII.

PHTALEÏNE.

44. Über die Reduktion organischer Säuren.

(Berlin; Ber. 2, 98 [1869].)

Die Reduktion organischer Säuren zu Aldehyden und Alkoholen ist eine Aufgabe, welche bisher nur in einzelnen Fällen und meist nur unvollkommen gelöst war.

Der Widerstand, welchen die Säuren der Reduktion entgegensetzen, ist ein sehr verschiedener, so zeichnet sich z. B. die Benzoesäure aus durch die Leichtigkeit, mit der sie auf verschiedenen Wegen in Bittermandelöl übergeführt werden kann. Die Phtalsäure ist von Kolbe und Wischin durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Chlorid reduziert worden, und die Säuren der fetten Reihe von Linnemann durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Anhydride. Diese letztere Methode scheint nicht sehr zweckmäßig zu sein, da ein Teil der Säure ganz verändert werden muß, um den Wasserstoff für den anderen Teil zu liefern, und in der Tat scheint die Ausbeute nach Linnemanns Angaben auch schlecht zu sein.

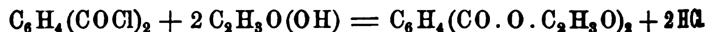
Ich habe bei den folgenden Versuchen die Chloride zum Ausgangspunkt gewählt und gesucht, ihnen Wasserstoff in statu nascendi zuzuführen, ohne daß sie dabei von einem der Wasserstoff liefernden Körper angegriffen werden können. Es wurde dies durch Anwendung einer trockenen organischen Säure und eines Metalls erreicht.

Baldriansäurechlorid wirkt in der Kälte nicht auf trockene Oxalsäure und auch nicht auf Natriumamalgam ein, trägt man aber breiartiges 2 proz. Natriumamalgam in ein Gemenge des Chlorides mit Oxalsäure ein, so tritt eine Reaktion ein, die mit gelinder Erwärmung verbunden ist. Man fügt allmählich neues Amalgam unter tüchtigem Umrühren hinzu, bis die Masse sich in ein beinahe trockenes Pulver verwandelt hat und nicht mehr nach dem Chloride riecht. Die Erwärmung muß dabei sorgfältig vermieden werden. Nach Wasserzusatz und Neutralisation mit kohlensaurem Natron geht ein Öl über, das Baldrianaldehyd, Amylalkohol, baldriansauren Amyläther und ein eigentümlich riechendes, höher siedendes Öl enthält. Die Produkte sind also wesentlich dieselben wie bei der Oxydation des Fuselöls. Diese Methode läßt sich voraussichtlich auch auf die homologen Säuren anwenden. Bei der Bernsteinsäure ist sie dagegen nicht anwendbar, weil die Masse

sich zu sehr erhitzt. Nimmt man in diesem Falle ein Gemenge von Succinylchlorid und Bernsteinsäure, so verläuft die Reaktion ohne zu große Erwärmung, ich habe den Vorgang aber nicht weiter verfolgt.

Das Chlorid der Phtalsäure konnte von Kolbe und Wischin durch Zink und Salzsäure reduziert werden, weil es mit Wasser sich nur langsam zersetzt, und weil es flüssig ist. Es lag mir daran, eine Methode ausfindig zu machen, die auch auf feste Chloride anwendbar ist, und die zugleich den Einfluß der Wärme und des Wassers ausschließt.

Eisessig löst das Phtalsäurechlorid wie alle Chloride, die ich untersucht habe. In der Kälte tritt keine Einwirkung ein, erwärmt man aber, so bildet sich unter reichlicher Salzsäureentwickelung ein schön kristallisierender Körper, der durch Wasser zersetzt wird und nichts anderes sein kann, als das gemischte Anhydrid der Phtal- und der Essigsäure, entstanden nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4(COCl)_2 + 2\,C_2H_3O(OH) = C_6H_4(CO.O.C_2H_3O)_2 + 2\,HCl$$

Natriumamalgam wirkt unter beträchtlicher Erwärmung auf Eisessig ein und verdickt sehr bald die Masse durch Ausscheidung von essigsaurem Natron; Aluminium, Zink und Eisen wirken in der Kälte gar nicht, Magnesium löst sich dagegen leicht, und, wenn man von außen für Abkühlung sorgt, ohne Erwärmung auf, und das gebildete essigsaure Magnesium bleibt zum größten Teil in der Essigsäure gelöst.

Nach diesen Beobachtungen wurde Phtalsäurechlorid in der etwa 20fachen Menge Eisessig gelöst und allmählich die Hälfte des Gewichts Magnesium eingetragen, indem immer Sorge getragen wurde, daß ein Teil der Essigsäure kristallisiert blieb. Nach Neutralisation und Schütteln mit Äther wurde eine beträchtliche Menge eines wenig gefärbten Öles erhalten, das nach einiger Zeit großenteils kristallinisch erstarrte. Es enthielt eine geringe Menge eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Öles, das nach Weichselholz roch und annähernd die Zusammensetzung eines Anhydrids des Phtalalkohols,



$$C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}O,$$

zeigte. Das Hauptprodukt war der Aldehyd der Phtalsäure mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung, die Kolbe und Wischin angeben. Es ist mit Wasserdämpfen bei 180° leicht flüchtig und zeigt eine merkwürdige Beständigkeit, die vielleicht daher rührt, daß der Sauerstoff wie bei den Polymeren der einfachen Aldehyde sich so umgelagert hat, daß ein jedes Sauerstoffatom zugleich an zwei Kohlenstoffatomen befestigt ist:



$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH\\CH\end{cases}\!\!\gg OO.$$

62. Über das Galleïn.

(Berlin; Ber. 4, 457 [1871].)

Erhitzt man Pyrogallussäure mit Phtalsäure, oder besser mit Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit rot und wird nach kurzer Zeit beinahe undurchsichtig. Die Schmelze löst sich in heißem Wasser zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die beim Erkalten kleine, körnige Kristalle eines neuen Farbstoffes, den ich Galleïn nennen will, absetzt. Zur Darstellung im größeren Maßstabe hat es sich zweckmäßig gezeigt, 1 Tl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Tln. Pyrogallussäure einige Stunden auf 190 bis 200° bis zum Dickwerden der Masse zu erhitzen. Man löst die Schmelze dann in heißem Alkohol, filtriert und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein sehr reichlicher, aus beinahe reinem Galleïn bestehender Niederschlag abscheidet, der nur noch einmal aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert zu werden braucht. Der ganze Vorgang hat im Äußern die größte Ähnlichkeit mit der Bildung des Anilinrots.

Das Galleïn ist in auffallendem Lichte braunrot, in durchfallendem blau, beim Eintrocknen einer Lösung zeigt es einen grüngelben Metallglanz. Beim Erhitzen verkohlt es ohne begleitende Erscheinungen, in heißem Wasser ist es mit roter Farbe schwer, in kaltem beinahe unlöslich, in Alkohol leicht mit dunkelroter Farbe; in Äther ist es schwer löslich, ohne demselben eine Färbung zu erteilen. Kalilauge löst es zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit mißfarbig wird, Ammoniak mit violetter Farbe. Mit Tonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug färbt sich damit ähnlich wie mit Rotholz, nur etwas blauer, an. Die Farben stehen in der Mitte zwischen denen des Rotholzes und Blauholzes, in Beständigkeit und Schönheit gleichen sie aber ersteren mehr. Vergleicht man nun die Eigenschaften des Galleïns mit denen des Hämateïns, so zeigt sich die größte Übereinstimmung. Beide verkohlen ohne Sublimat, beide lösen sich in Kalilauge mit blauer, bald schmutzig werdender Farbe, in Ammoniak mit violetter. Galleïn wird auf synthetischem Wege aus Pyrogallussäure erhalten, Hämateïn gibt beim Schmelzen mit Kalihydrat nach Franz Reim[1]) Pyrogallussäure. Wie das Hämateïn endlich durch Reduktionsmittel in Hämatoxylin übergeführt wird, welches durch Oxydationsmittel von neuem Hämateïn gibt, so verwandelt sich auch das Galleïn in einer sauren Reduktionsflüssigkeit in das farblose Gallin, einen schön kristallisierenden Körper, der, mit Ammoniak übergossen, in Galleïn übergeht.

Über die Formel des Galleïns will ich mich erst in der nächsten Mitteilung mit größerer Bestimmtheit aussprechen, hier will ich nur angeben, daß es etwas weniger Wasserstoff als das Hämateïn enthält. Franz Reim hat, l. c., für das Hämateïn die Gerhardtsche Formel $C_{16}H_{12}O_6$ bestätigt gefunden. Wenn man nach den Resultaten dieser

[1]) Ber. 4, 329.

offenbar mit großer Sorgfalt ausgeführten Arbeit auch nicht an der Richtigkeit der prozentischen Zusammensetzung dieses Körpers zweifeln kann, so scheint es mir doch wahrscheinlicher, daß seine Formel um die Hälfte vergrößert werden muß. Die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_9$ entspricht nämlich der Gleichung



$$4\,C_6H_6O_3 - 3\,H_2O = C_{24}H_{18}O_9,$$

und steht mit der Beobachtung, daß beim Schmelzen mit Kali Pyrogallussäure gebildet wird, sowie mit der Entstehung des Galleïns, im Einklang. Auch der Farbstoff des Rotholzes, das Brasileïn, scheint eine ähnliche Formel zu besitzen, etwa



$$(3\,C_6H_6O_3 - 3\,H_2O) = C_{18}H_{12}O_6,$$

es ist indessen ebenso wie das Brasilin zu wenig untersucht, um mehr wie eine Vermutung darüber zu äußern.

Nach alledem ist es kaum zweifelhaft, daß das Galleïn wirklich zu der Familie der Farbstoffe des Rot- und Blauholzes gehört, und daß es der erste künstlich dargestellte Farbstoff dieser Gruppe ist.

Die Natur der Reaktion, bei der das Galleïn gebildet wird, muß erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Bemerkenswert ist in dieser Beziehung der Umstand, daß außer der Phtalsäure auch Trimesin-, Pyromellith-, Prehnitsäure und Bittermandelöl beim Schmelzen mit Pyrogallussäure Galleïn geben, während Terephtal-, Benzoe-, Oxal- und Bernsteinsäure ohne Wirkung sind. Jedenfalls ist hierdurch die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die Phtalsäure mit zur Bildung des Galleïns verwendet wird, und es kann daher die Reaktion nur auf Wasserentziehung und vielleicht auf Oxydation beruhen. Andere wasserentziehende und oxydierende Mittel, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Arsensäure, Nitrobenzol, gaben beim Schmelzen mit Pyrogallussäure wohl rotbraun bis schwarz aussehende, farbstoffähnliche Substanzen, aber kein Galleïn. Hingegen scheint die Gallerythrosäure von Wackenroder und die Blaugallussäure von Berzelius, welche durch Behandlung der Gallussäure mit Alkalien erhalten worden, nach der allerdings nur oberflächlichen Beschreibung mit dem Galleïn identisch zu sein.

Die weitere Untersuchung des Galleïns und die Verfolgung der beschriebenen Reaktion behalte ich mir vor.

---

63. Über eine neue Klasse von Farbstoffen.

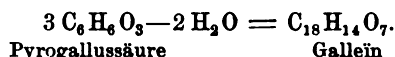
(Berlin; Ber. **4**, 555 [1871].)

Galleïn und Gallin.

Das Galleïn, dessen Bildung beim Schmelzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäure und anderen Substanzen ich kürzlich [1]) beschrieben habe

[1]) Ber. **4**, 457.

wird beim Umkristallisieren entweder als braunrotes Pulver, oder in kleinen, metallisch grünen Kristallen erhalten. Bei der Analyse ergab es Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_7$ übereinstimmen und die also die Entstehung der Substanz nach folgender Gleichung wahrscheinlich machen:



$$3\,C_6H_6O_3 - 2\,H_2O = C_{18}H_{14}O_7.$$

Pyrogallussäure — Galleïn

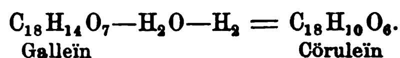
Bei der Schwierigkeit, auf direktem Wege die Molekulargröße zu bestimmen, will ich übrigens vorläufig keinen besonderen Wert auf die Formel des Galleïns und seiner Derivate legen, hoffe indessen, binnen kurzem mich darüber mit Bestimmtheit aussprechen zu können.

Die Gallerythrosäure von Wackenroder oder Blaugallussäure von Berzelius ist nicht, wie ich, l. c., vermutet habe, mit dem Galleïn identisch, das letztere ist eine viel beständigere und schönere Substanz.

Kocht man Galleïn mit viel Wasser unter Zusatz von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sich nach einiger Zeit die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine hellrotgelbe. Nach dem Abfiltrieren von etwas gebildetem Harz ist die Flüssigkeit ganz klar, trübt sich aber beim Erkalten durch Abscheidung von Öltropfen, die nach einiger Zeit kristallinisch erstarren. Nach mehreren Tagen ist eine beträchtliche Menge von großen, braunroten Kristallen entstanden, die aus mit Galleïn verunreinigtem Gallin bestehen. Übergießt man diese Kristalle mit trockenem Äther, so lösen sie sich mit großer Leichtigkeit, nach wenigen Minuten scheiden sich indessen aus der dunkeln Flüssigkeit große, glänzende, farblose Kristalle ab, die nur noch schwierig in Äther löslich sind, leider aber an der Luft sofort porzellanartig werden und zu einem rötlichen Pulver zerfallen. Noch besser als Äther eignet sich eine wässerige Lösung von Pyrogallussäure zum Umkristallisieren des Gallins. Es löst sich nämlich darin in der Wärme mit großer Leichtigkeit und kristallisiert beim Erkalten sofort in schönen glänzenden Rhomboedern und Prismen, die beinahe ganz farblos sind, weil das Galleïn durch die Pyrogallussäure in Lösung erhalten wird. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz stimmt ungefähr mit der Formel $C_{18}H_{16}O_6$ überein. Das Gallin färbt sich sowohl in wässeriger Lösung als in fester Form sehr leicht rot und ist unbeständiger als das Hämatoxylin, mit dem es sonst die größte Ähnlichkeit besitzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und scheidet sich daraus beim schnellen Abkühlen in Öltropfen, die kristallinisch erstarren, beim langsamen in großen Kristallen ab; in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Zerfallen und Trübwerden der Kristalle erinnert an das Verhalten des Hämatoxylins, ebenso der Geschmack, der zuerst angenehm, hinterher adstringierend ist. Gebeiztes Zeug färbt es wie Galleïn.

Cöruleïn und Cörulin.

Erhitzt man Galleïn mit 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 200°, so verwandelt sich die rotbraune Farbe der Lösung nach einiger Zeit in eine grünlich braune. Nach Beendigung der Reaktion, die daran erkannt wird, daß eine Probe, mit Wasser erwärmt, dunkle Flocken bildet, ohne die Flüssigkeit zu färben, gießt man die Masse in viel Wasser und wäscht den sehr voluminösen, beinahe schwarzen Niederschlag mit heißem Wasser aus. Dieser besteht aus reinem Cöruleïn und trocknet beim Erwärmen im Wasserbade zu einer spröden, bläulich schwarzen Masse ein, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt. Bei 180° getrocknet, gab das Cöruleïn Zahlen, die sich mit der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ vereinigen lassen und auf folgende Gleichung führen:



$$\underset{\text{Galleïn}}{C_{18}H_{14}O_7} - H_2O - H_2 = \underset{\text{Cöruleïn}}{C_{18}H_{10}O_6}.$$

Das Cöruleïn verkohlt beim Erhitzen unter Bildung eines äußerst geringen farblosen Sublimats, beim Erhitzen mit Zinkstaub gibt es eine kleine Menge eines festen, gelben, dem Chrysen ähnlichen Kohlenwasserstoffs. Es löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit olivbrauner Farbe und kristallisiert beim Erkalten daraus in harten Warzen. In Wasser, Alkohol und Äther löst es sich äußerst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig grüner Farbe. In heißem Anilin ist es dagegen leicht und mit prachtvoll indigblauer Farbe löslich, die bei Zusatz von etwas Alkohol oder Essigsäure bestehen bleibt. Bei größerer Verdünnung scheiden sich blaue Flocken ab. Eine solche mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigblau. Das Cöruleïn löst sich in Alkalien mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert, mit den Erden gibt es grüne Lacke. Mit Tonerde gebeiztes Zeug kann damit grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt werden, die Farben vertragen das Seifen sehr gut und scheinen an Beständigkeit mit den Krappfarben zu wetteifern.

Durch Reduktionsmittel wird das Cöruleïn in **Cörulin** übergeführt, das sich mit gelber Farbe in Äther löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt. Das Cörulin scheint übrigens auch direkt aus dem Reduktionsprodukt des Galleïns, aus dem Gallin, erhalten zu werden, da dieses beim ganz gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Masse gibt, die nach dem Auflösen in Wasser und Schütteln mit Äther dieselbe Fluorescenz zeigt. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß auch bei der Bildung des Cöruleïns aus dem Galleïn eine ganz einfache, nicht tiefgreifende Reaktion stattfindet. Am leichtesten wird das Cöruleïn durch Ammoniak und Zinkstaub reduziert; die grüne Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelbrot, oxydiert sich aber an der Oberfläche sofort wieder, so daß die rote Flüssigkeit mit grünen Blasen bedeckt wird.

Die Chinesen besitzen einen grünen Pflanzenfarbstoff, das Lo-Kao, der in vielen Beziehungen dem Cöruleïn ähnlich sieht. Er ist auch blau, gibt einen grünen Tonerdelack und reduziert sich mit Ammoniak und Zinkstaub zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die an der Luft wieder grün wird.

Wenn der Unterschied in der Färbung der reduzierten Substanz es auch wahrscheinlich macht, daß das Lo-Kao nicht mit dem Cöruleïn identisch ist, so ist es diesem doch so ähnlich, daß man hier eine Verwandtschaft vermuten kann, wie die des Galleïns mit dem Farbstoff des Blauholzes.

Ob auch derartige Beziehungen zu den anderen grünen Pflanzenfarbstoffen und besonders zu dem Chlorophyll existieren, kann erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Fluoresceïn und Fluorescin.

Ähnlich wie auf Pyrogallussäure wirkt Phtalsäureanhydrid auch auf Resorcin. Die beim Erhitzen der beiden Substanzen gewonnene gelbrote Masse löst sich in Alkohol, Wasser scheidet daraus das Fluoresceïn in gelben Flocken ab.

Bringt man diese Substanz mit Ammoniak zusammen, so bildet sich eine rote Lösung, welche die prachtvollste grüne Fluorescenz zeigt, die auch bei sehr starker Verdünnung noch sichtbar bleibt. Das Fluoresceïn färbt Seide und Wolle ohne Mordant schön gelb. Ammoniak und Zinkstaub führen es in das Fluorescin über, welches durch Chromsäure wieder in Fluoresceïn verwandelt werden kann.

Aus der Bildung des Fluoresceïns ergibt sich, daß das Phtalsäureanhydrid nicht bloß mit Pyrogallussäure, sondern auch mit anderen Hydroxylderivaten der aromatischen Gruppe Farbstoffe erzeugen kann. Ich bin mit der Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung beschäftigt.

---

64. Über die Phenolfarbstoffe.

(Berlin; Ber. 4, 658 [1871].)

Die weitere Verfolgung der Reaktion, welche zu der Bildung des Galleïns und des Fluoresceïns Veranlassung gibt, hat zu dem Resultat geführt, daß die Phtalsäure nicht, wie ich zuerst angenommen, bloß wasserentziehend wirkt, sondern daß sie selbst mit in das Molekül eintritt. Da nun einerseits alle Phenole und andererseits eine große Reihe organischer Säuren und Aldehyde dasselbe Verhalten zueinander zeigen, so ergibt sich, daß die Zahl der auf diese Weise entstehenden Körper eine beinahe unbegrenzte ist. Ich habe daher zunächst nur gesucht, den Umfang des Gebietes einigermaßen festzustellen, hoffe aber in nicht

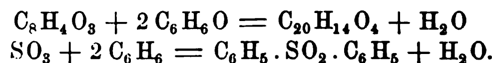
zu langer Zeit eine gründliche Bearbeitung wenigstens einiger Substanzen vorlegen zu können. Bis dahin möchte ich auch eine eingehendere Diskussion des theoretischen Teiles verschieben, weil ich noch mit Versuchen beschäftigt bin, welche geeignet sein dürften, die Konstitution dieser Verbindungen aufzuklären.

Die Phenole verbinden sich mit einer Reihe mehrbasischer Säuren und mit dem Bittermandelöl unter Wasseraustritt, wenn man das Gemisch entweder für sich allein oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt. Die dabei entstehenden Verbindungen sind keine Ätherarten; einige davon sind indifferente Substanzen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduktion verschwindet. Die farbigen Körper werde ich mit der Endung —eïn, die reduzierten mit — in bezeichnen und die indifferenten als Anhydride der ersteren betrachten. Einige von den in Kali mit Färbung löslichen Körpern geben, mit Schwefelsäure stark erhitzt, neue gefärbte Körper, die sich von der ersten Klasse, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dadurch unterscheiden, daß sie in alkalischer Lösung zwar reduziert, aber nicht entfärbt werden.

Phenol.

Phtalsäureanhydrid wirkt beim Erhitzen bis zum Kochen nicht auf Phenol ein, bei höherer Temperatur bildet sich zuerst eine kleine Menge einer in Kali mit violetter Farbe löslichen Substanz, bei 300 bis 400° endlich werden daneben indifferente Verbindungen erzeugt. Es gelingt indessen, die Reaktion in demselben Sinne, in dem sie begonnen, weiter zu führen, wenn man beim Erhitzen etwas konzentrierte Schwefelsäure zusetzt. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 120 bis 130° eines Gemenges von 10 Tln. Phenol, 5 Tln. Phtalsäureanhydrid und 4 Tln. konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine rote Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich, mit Benzol ausgekocht, in ein gelblich weißes Pulver verwandelt. In Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt, wird es als flockiger, harzartiger Niederschlag von beinahe weißer Farbe erhalten, der körnig zusammensinkt. Bei 100° getrocknet, zeigte der Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4$ (gefunden 75,3 C und 4,6 H, berechnet 75,5 C und 4,4 H).

Das Phtaleïn des Phenols entsteht daher nach folgender Gleichung, die der Bildung des Sulfobenzids aus wasserfreier Schwefelsäure und Benzol entspricht:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$$
$$SO_3 + 2\,C_6H_6 = C_6H_5 . SO_2 . C_6H_5 + H_2O.$$

Hiernach wäre die einfachste Annahme, daß die Phtalsäure in zwei Phenole eingreift und eine Verbindung liefert, die dem Sulfobenzid entspricht: $C_6H_4(CO . C_6H_4OH)_2$. Wenn dieser Vorgang vielleicht dabei auch stattfindet, so ist er doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der

einzige, weil das Phtaleïn sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe löst und durch Zinkstaub in alkalischer Lösung entfärbt wird. Nach obiger Formel könnte diese Erscheinung nur durch das Verhalten der Acetongruppe hervorgerufen werden; nach den bisherigen Erfahrungen ist es aber wahrscheinlicher, daß eine chinonartige Gruppe dazu Veranlassung gibt. Wie diese zustande kommt, kann indessen nur durch das Experiment nachgewiesen werden, weil man gerade in der aromatischen Gruppe, z. B. in der Geschichte des Benzoins, genug warnende Beispiele hat, wie unsicher es ist, Spekulationen anzustellen, die nicht Schritt für Schritt durch das Experiment ihre Bestätigung finden. Die nächste Aufgabe wird daher sein, das Phtaleïn des Phenols, welches einer der einfachsten Körper dieser Gruppe ist, nach allen Seiten hin zu studieren.

Das Phtaleïn ist isomer mit dem Phtalsäureäther des Phenols. Erhitzt man Phenol mit Phtalsäurechlorid und fügt dann Kali hinzu, so bleibt ein Öl ungelöst, das höchst wahrscheinlich Phtalsäurephenoläther ist, während die Flüssigkeit die dem Phtaleïn eigentümliche rote Farbe annimmt. Hier laufen also beide Reaktionen nebeneinander her.

Erhitzt man das Phtaleïn mit Zinkstaub und Kalilauge, so entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe sofort und Salzsäure scheidet daraus das Phtalin des Phenols in weißen Körnern ab. Das Phtalin besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_4$, es haben sich also zwei Wasserstoffatome zum Phtaleïn hinzuaddiert. Es löst sich in Kalilauge ohne Färbung und diese Lösung färbt sich an der Luft nur langsam, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtaleïn. Dies letztere bildet sich auch daraus beim Erhitzen an der Luft, wobei es erst ohne Färbung schmilzt und nachher rot wird.

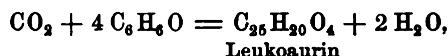
Mellithsäure und Pyromellithsäure wirken ähnlich wie die Phtalsäure auf Phenol ein, am interessantesten ist aber die Wirkung der Oxalsäure, welche bekanntlich Veranlassung zur Entstehung der Rosolsäure gibt. Dale und Schorlemmer[1]) haben kürzlich aus der rohen Rosolsäure das Aurin isoliert und demselben eine Formel mit 24 At. Kohlenstoff beigelegt. Nach den Tatsachen, welche jetzt vorliegen, ist es aber viel wahrscheinlicher, daß dieser Körper 25 At. enthält, weil sonst die Elemente der Oxalsäure nicht füglich eine Rolle bei der Bildung der Rosolsäure spielen könnten. Die Ergebnisse der Analyse stimmen sehr wohl mit dieser Formel überein:

		Gefunden	$C_{24}H_{18}O_8$	$C_{25}H_{20}O_8$
Aurin	C	66,9	66,6	66,9
	H	4,5	4,2	4,4
		Gefunden	$C_{24}H_{22}O_{10}$	$C_{25}H_{24}O_{10}$
Aurin mit Kristallwasser .	C	61,8	61,3	62,0
	H	5,3	4,7	5,4

[1]) Ber. 4, 574.

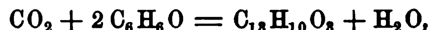
		Gefunden	$C_{24}H_{20}O_4$	$C_{25}H_{20}O_4$
Leukoaurin	C	77,7	77,5	78,1
	H	5,6	5,4	5,2

Wenn man nun annimmt, daß bei der Reaktion zunächst Leukoaurin gebildet wird — und dafür sprechen die Zahlen, welche Kolbe und Schmitt[1]) für die rohe Rosolsäure gefunden haben, nämlich 75 Proz. C und 5 Proz. H — so würde der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt sein:



$$CO_2 + 4\,C_6H_6O = \underset{\text{Leukoaurin}}{C_{25}H_{20}O_4} + 2\,H_2O,$$

welche der Bildung des Phtaleïns analog wäre. Man könnte danach das Leukoaurin so formulieren, daß die Kohlensäure in vier Phenole eingreift, wie die Schwefelsäure bei der Bildung der Phenolsulfosäure in ein Phenol: $C\equiv(C_6H_4 . OH)_4$. Das Aurin entstände daraus durch Aufnahme von 4 At. O, ich will aber vorläufig keinen besonderen Wert auf diese Formeln legen und begnüge mich damit, nachgewiesen zu haben, daß die Rosolsäure ihren Ursprung höchst wahrscheinlich ebenso der Kohlensäure verdankt, wie das Phtaleïn der Phtalsäure. Die Beobachtung, daß die Rosolsäure mehrere Substanzen enthält, erklärt sich ebenso gut, weil die Kohlensäure auch nach folgender Gleichung wirken könnte:



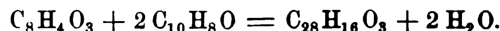
$$CO_2 + 2\,C_6H_6O = C_{13}H_{10}O_3 + H_2O,$$

weil ferner Oxalsäureverbindungen entstehen könnten, und weil endlich Reduktionen und Kondensationen denkbar sind.

α-Naphtol verbindet sich noch leichter mit Säuren und gibt zum Teil ausgezeichnet schön kristallisierende Verbindungen. Herr Julian Grabowski aus Warschau hat die Güte gehabt, das Studium derselben zu übernehmen.

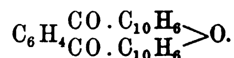
Julian Grabowski: *α*-Naphtol.

Kocht man Naphtol und Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es entweicht ziemlich viel Wasser. Die erkaltete Masse hinterläßt beim Ausziehen mit Alkohol eine weiße Substanz, die aus heißem Benzol in prachtvoll glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Kristallen auskristallisiert. In Kalilauge ist die Substanz nicht löslich, mit alkoholischem Kali erhitzt, verwandelt sie sich in einen grünen Körper. Die Analyse führt zu der Formel $C_{28}H_{16}O_3$ (gefunden C 83,6, H 4,2, berechnet C 84, H 4), die sich in folgender Weise ableitet:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_{10}H_8O = C_{28}H_{16}O_3 + 2\,H_2O.$$

Die Konstitution könnte demnach sein:



$$C_6H_4{\begin{matrix}CO . C_{10}H_6\\CO . C_{10}H_6\end{matrix}}{>}O.$$

---

[1]) Lieb. Ann. **119**, 169.

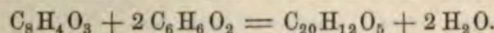
Die Substanz enthält also ein Wasser weniger wie der Phtalsäurenaphtoläther und wie das damit isomere Pthaleïn des Naphtols, man kann sie daher vorläufig als **Anhydrid des Phtaleïns des Naphtols** bezeichnen. Mit Schwefelsäure erhitzt, gibt dies Anhydrid einen schön roten Körper, der aber kein Farbstoff ist und große Ähnlichkeit mit der Carminaphte von Laurent besitzt. Er scheint die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_8$ zu haben und ist also ein Oxydationsprodukt. Beim Erhitzen verkohlt er zum Teil und gibt ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid und von einem dem Alizarin ähnlich sehenden, sich aber ganz anders verhaltenden Körper.

Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 120 bis 130° erhitzt, verhält sich ganz ähnlich. Außer einer grünen, in Kali löslichen Substanz, bildet sich eine indifferente weiße, die aus Benzol in Warzen kristallisiert und ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Mellith- und Pyromellithsäure geben bei schwachem Erhitzen Substanzen, die in Kali mit grüner Farbe löslich sind, in höherer Temperatur indifferente Körper.

Phtalsäurechlorid, mit Naphtol auf 100° erwärmt, gibt einen indifferenten, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper. Unter diesen letzteren ist höchst wahrscheinlich das eigentliche Phtaleïn des Naphtols zu suchen.

Resorcin.

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid auf 195°, so entsteht das Phtaleïn des Resorcins (Fluoresceïn). Das Phtaleïn kristallisiert aus Alkohol in kleinen, dunkelbraunen, zu Krusten vereinigten Kristallen; in Kali gelöst und durch Säuren gefällt, erscheint es als ziegelrotes Pulver. Das gefällte zeigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_6$ (berechnet C 68,6, H 4, gefunden C 68,5, H 4,2), das aus Alkohol kristallisierte $C_{20}H_{12}O_5$; das Phtaleïn entsteht also folgendermaßen:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2\,H_2O.$$

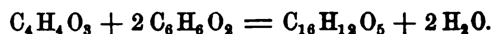
In alkalischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose Phtalin übergeführt. Mit Schwefelsäure stark erhitzt, gibt es nach Wasserzusatz einen roten Körper, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub rot werdender Farbe löst. Mit dieser roten, reduzierten Flüssigkeit kann man, wie mit Indigküpe, blau färben, die Farbe ist aber weder schön noch echt. Im ganzen zeigt diese Substanz große Ähnlichkeit mit Lackmus.

Malin[1]) hat bei seiner Untersuchung über das Resorcin durch Einwirkung des Succinylchlorids ein gelbes Harz erhalten, das der Beschreibung nach dem Phtaleïn sehr ähnlich sieht. Ich habe den Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid wiederholt und in der Tat eine dem Fluor-

---

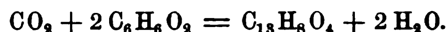
[1]) Lieb. Ann. **138**, 79.

esceïn außerordentlich ähnlich sehende Substanz erhalten, so daß man nicht daran zweifeln kann, daß sie das Succineïn des Resorcins ist und vermutlich nach folgender Gleichung entsteht:



$$C_4H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{16}H_{12}O_5 + 2\,H_2O.$$

Vor einiger Zeit habe ich[1]) ferner gezeigt, daß dem Euxanthon wahrscheinlich die Formel $C_{13}H_8O_4$ zukommt, es würde danach das Carboneïn des Resorcins sein:



$$CO_2 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{13}H_8O_4 + 2\,H_2O.$$

Erhitzt man nun Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure, so bekommt man eine gelbe Substanz, deren Lösung nicht fluoresciert, wie die des Phtaleïns und des Succineïns, und die sich dem Euxanthon ganz ähnlich verhält, nur daß sie sich nicht sublimieren läßt. Bedenkt man aber, daß bei der Bildung der Rosolsäure und bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Naphtol verschiedenartige Körper entstehen, so ist es mehr als wahrscheinlich, daß in der gelben Masse Euxanthon enthalten ist, oder daß es wenigstens auf ähnliche Weise gebildet werden kann, zumal da Euxanthon bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefert.

Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben dem Phtaleïn ähnliche Substanzen.

Hydrochinon.

Hydrochinon, mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt, gibt ein rotes Phtaleïn, das in Kali mit violetter Farbe löslich ist. Mit Eisenoxyd und Tonerde gebeiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rotholz.

Brenzcatechin.

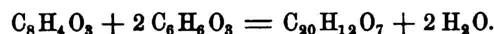
Erhitzt man Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Substanz scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein.

Pyrogallussäure.

Dem Galleïn, welches durch Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Pyrogallussäure entsteht, habe ich in einer früheren Mitteilung[2]) die Formel $C_{18}H_{14}O_7$ gegeben, irregeführt durch die Eigenschaft der Substanz, mit Alkohol eine kristallisierte Verbindung zu geben. Beim Erhitzen eines aus Alkohol umkristallisierten Galleïns findet nämlich stets ein Verlust statt, der mit den Resultaten der Analyse nicht übereinstimmt. Als nun das Galleïn ohne Anwendung von Alkohol in einer konzentrierten Pyrogallussäurelösung gelöst und durch Wasser gefällt

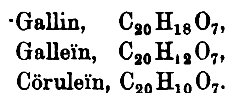
[1]) Lieb. Ann. 155, 257. — [2]) Ber. 4, 555.

wurde, zeigte es die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_8$ (gefunden 62,4 C, 3,7 H, berechnet 62,8 C, 3,7 H) und verlor beim Trocknen bei 180° 4,8 Wasser, berechnet 4,7. Bei 180° getrocknet, gab es die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7$ (gefunden 65,6 C und 3,4 H, berechnet 65,9 C und 3,3 H). Das Galleïn ist also nichts anderes als das Phtaleïn der Pyrogallussäure und entsteht so:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2\,H_2O.$$

Das Gallin hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_7$ (gefunden C 64,6, H 4,8, berechnet C 64,8, H 4,8). Diese Formeln finden ihre Bestätigung dadurch, daß das Galleïn bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Oxalsäure reichliche Mengen von Phtalsäure liefert. Das Cöruleïn ist $C_{20}H_{10}O_7$ (gefunden C 66,47, H 2,9, berechnet C 66,3, H 2,8). Man hat also folgende Reihe:



Gallin, $C_{20}H_{18}O_7$,
Galleïn, $C_{20}H_{12}O_7$,
Cöruleïn, $C_{20}H_{10}O_7$.

Da das Galleïn Phtalsäure enthält, so können die anderen Säuren, welche eine ähnliche Reaktion mit Pyrogallussäure geben, unmöglich dieselbe Substanz liefern. Und in der Tat hat sich denn auch gezeigt, daß z. B. die Pyromellithsäureverbindung verschieden davon ist, obgleich ihr Färbevermögen ganz mit dem des Galleïns übereinstimmt. Eine große Anzahl organischer Säuren geben übrigens mit Pyrogallussäure ähnliche Farbstoffe, die aber meistens weniger gute Eigenschaften besitzen und entweder harzig oder leicht löslich in Wasser sind. So liefert z. B. Bernsteinsäureanhydrid, mit Pyrogallussäure geschmolzen, einen ähnlichen, aber unreinen Farbstoff; bei Anwendung von Oxalsäure muß man Glycerin zusetzen, die Flüssigkeit färbt sich dann beim Erhitzen schön rot. Auch andere organische Substanzen, wie Bittermandelöl, Aceton usw. lassen sich, wie es scheint, nach derselben Methode mit der Pyrogallussäure verbinden.

Phloroglucin.

Phloroglucin, aus Morin dargestellt, gibt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid einen gelben, Morin einen roten Körper.

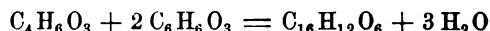
Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die besprochene Reaktion bei allen Phenolen und wahrscheinlich auch bei allen ähnlichen Körpern stattfindet. Bei den bisher untersuchten Verbindungen kann man die Bestandteile in zwei Gruppen teilen, in die Phenole einerseits und andererseits in die Gruppen, welche jene zusammenhalten. Die Gegenwart der Phenole ist offenbar der Grund, weshalb die Körper gefärbt sind, da die Natur des zusammenhaltenden Körpers in der Regel die Farbe wenig oder gar nicht verändert.

Man kann daher die Phenole als den chromogenen Bestandteil und

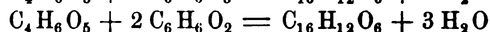
die Säuren usw. als die Bindesubstanz bezeichnen und danach alle Verbindungen in folgende Tabelle einordnen.

Bindesubstanz	Chromogener Bestandteil: Phenol	Naphtol	Resorcin	Pyrogallussäure usw.
Phtalsäure	Phtaleïn des Phenols	—	Fluoresceïn	Galleïn
Bernsteinsäure	—	—	Malins Substanz	—
Kohlensäure usw.	Rosolsäure	—	Euxanthon	—

Ein großer Teil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Holzfarbstoffe werden gewiß ihren Platz in dieser Tabelle finden und die Synthese derselben dürfte kaum noch Schwierigkeiten darbieten, wenn die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandteils festgestellt ist. Die Untersuchung des letzteren ist in den meisten Fällen durch Schmelzen mit Kali oder Behandlung mit Salpetersäure ausführbar, das Studium der Bindesubstanz wird wohl aber größere Schwierigkeiten machen, da in den natürlichen Farbstoffen wenig beständige Gruppen aus der Zucker- oder Pflanzensäurenfamilie diese Rolle zu spielen scheinen. Betrachtet man z. B. das Hämateïn, so weiß man nach Franz Reims[1]) Untersuchungen, daß es Pyrogallussäure beim Schmelzen mit Kali liefert. Dies ist nun zwar kein Beweis, daß es wirklich ein Abkömmling dieser Substanz ist und nicht etwa des Hydrochinons oder des Brenzcatechins, die durch das Schmelzen erst in Pyrogallussäure verwandelt werden könnten, indessen wird man doch nur unter diesen drei Substanzen zu wählen haben. Die Bindesubstanz kann, wenn die Formel $C_{16}H_{12}O_6$ richtig ist, nur 4 At. Kohlenstoff haben, die Synthese des Blauholzfarbstoffes wird also nach einer von den folgenden Gleichungen möglich sein:



$$C_4H_6O_3 + 2\,C_6H_6O_3 = C_{16}H_{12}O_6 + 3\,H_2O$$



$$C_4H_6O_5 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{16}H_{12}O_6 + 3\,H_2O$$

Äpfelsäure



$$C_4H_6O_4 + C_6H_6O_2 + C_6H_6O_3 = C_{16}H_{12}O_6 + 3\,H_2O.$$

Bernsteinsäure

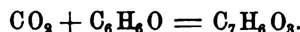
Die Substanz $C_4H_6O_3$ könnte ein Abkömmling der Crotonsäure oder ein Aldehyd der Bernsteinsäure sein. Man sieht übrigens, daß Franz Reim in der, l. c., mitgeteilten Formel vermutlich im wesentlichen das Richtige getroffen hat, wenn auch das von ihm gewählte Bindeglied zwischen den Pyrogallussäuren unrichtig sein dürfte.

Auch die Familie des Rosanilins wird sich bei genauerer Untersuchung wohl dieser Klasse von Farbstoffen anschließen, da das Methyl des Toluidins in ihnen die Rolle der Bindesubstanz zu spielen und der Stickstoff ebenso Farbe erzeugend zu wirken scheint, wie der Sauerstoff in den Phenolfarbstoffen. Die Umstände, unter denen das Rosanilin

[1]) Ber. 4, 329.

und die Phenolfarbstoffe gebildet werden, sind ja auch einander ganz ähnlich, nur daß bei den einen Wasserstoff, bei den anderen Wasser entzogen wird.

Außer der Bildung der Rosolsäure ist übrigens noch eine Reaktion bekannt, die mit den beschriebenen Ähnlichkeit zu haben scheint, dies ist die Bildung der Salicylsäure aus Phenol, Kohlensäure und Natrium:



$$CO_2 + C_6H_6O = C_7H_6O_3.$$

Es scheint dieser Vorgang in ähnlicher Beziehung zu der Entstehung der Phenolfarbstoffe zu stehen wie die Bildung der Benzolsulfosäure zu der des Sulfobenzids, wenn auch der eine Fall verwickelter ist wie der andere.

Jedenfalls ist durch diese Methode ein ungeheures Feld für die Synthese gewonnen, welche nicht nur Farbstoffe in unbegrenzter Zahl, sondern auch andere Substanzen zu liefern verspricht, die, wie die von Hlasiwetz untersuchten Harze, beim Schmelzen mit Kali Phenole geben.

---

71. F. Grimm: Über das Phtaleïn des Hydrochinons und Chinizarin.

(Straßburg; Ber. 6, 506 [1873].)

Herr Prof. Baeyer erwähnt in seiner Abhandlung über Phenolfarbstoffe (Ber. 4, 658), daß sich, analog den übrigen Phenolen, auch Hydrochinon mit Phtalsäure unter geeigneten Bedingungen direkt verbindet. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß beim Erwärmen von Hydrochinon und Phtalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 130 bis 140° zwei Körper entstehen, nämlich das Phtaleïn des Hydrochinons, welches farblos ist und große Ähnlichkeit mit dem Phtaleïn des Phenols besitzt, und ein roter Farbstoff, der als Isomeres des Alizarins besondere Beachtung verdient. Leider entsteht dieser Körper, für den der Name Chinizarin gewählt wurde, in sehr geringer Menge, da man 20 bis 25 Proz. Phtaleïn und nur 1 bis 2 Proz. Farbstoff von der theoretischen Ausbeute erhält.

Phtaleïn des Hydrochinons.

Die braunrote, dickflüssige Schmelze, die man beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhält, wird beim Auskochen mit Wasser allmählich fest und kristallinisch. Behandelt man sie nun mit absolutem Alkohol und verdünnt den alkoholischen Auszug mit Wasser, so schlägt sich zunächst wesentlich der Farbstoff nieder. Aus dem erwärmten Filtrat kristallisiert auf weiteres Zusetzen von Wasser das Phtaleïn fast vollständig aus und kann durch

wiederholtes Aufnehmen mit wenig Äther und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

Aus mäßig verdünntem Alkohol kristallisiert eine Verbindung des Phtaleïns mit Alkohol von der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_6O$.

	Berechnet	Gefunden	
C_{22}	69,84	69,43	69,80
H_{18}	4,76	4,73	4,83

Beim Erhitzen auf 100 bis 110° geht 1 Mol. Alkohol fort und es bleibt ein Phtaleïn zurück von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5 = C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 - 2\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden			
C_{20}	72,29	72,42	72,15	71,97	72,06
H_{12}	3,61	4,00	3,69	3,95	3,63

Der Gewichtsverlust der Alkoholverbindung bei 110° betrug 11,52 und 11,97 Proz. statt 12,17 Proz.

Der alkoholfreie Körper ist von rein weißer Farbe, schmilzt bei 232 bis 234° (unkorrigiert) und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblich gefärbten, glasigen Masse. Erhitzt man ihn weiter, so zersetzt er sich vollständig unter Bildung eines braunen, öligen Destillats und Hinterlassung reichlicher Mengen von Kohle. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure. Aus heißem Alkohol kristallisiert er in weißen, verfilzten Nadeln mit 1 Mol. Alkohol; bei starker Verdünnung mit Wasser kristallisieren aber perlmutterglänzende Blättchen aus, die keinen Alkohol, sondern 1 Mol. Wasser enthalten, das sie bei 160 bis 180° verlieren (gefundener Verlust = 4,07 und 4,09 Proz. statt 4,11).

In Äther ist das Phtaleïn äußerst löslich, scheidet sich daraus jedoch immer nur harzig ab. Aus der heißen essigsauren Lösung bekommt man beim Erkalten weiße, sternförmig gruppierte Nadeln, denen wechselnde Mengen Essigsäure hartnäckig anhaften. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phtaleïn mit ziegelroter Farbe; Wasser scheidet es daraus unverändert wieder ab. Von verdünnter Kalilauge wird es mit violetter Farbe gelöst, die beim Eindampfen der Lösung verschwindet, nach dem Verdünnen mit Wasser aber wieder erscheint. Die alkalische Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne sich zu verändern. Säuren scheiden daraus das Phtaleïn wieder ab. Aus der ebenfalls violetten ammoniakalischen Lösung wird das Ammoniak durch Kochen vollständig ausgetrieben, unter Abscheidung eines weißen Niederschlages von unverändertem Phtaleïn. Kocht man die Lösung in wässeriger Kalilauge mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt und Säuren scheiden daraus ein harziges, schwach gelb gefärbtes Reduktionsprodukt aus, das in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnte.

Erwärmt man das Phtaleïn mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre auf 110°, so bekommt man eine aus Äther und Chloroform kristallisierende weiße Acetylverbindung, deren Analysen auf die Formel

$C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ deuten. Die aus verschiedenen Kristallisationen erhaltenen Zahlen weichen jedoch zu weit voneinander ab, als daß ein sicherer Schluß daraus gezogen werden könnte.

Chinizarin.

Zur Gewinnung des Chinizarins zieht man die mit Wasser ausgekochte Schmelze von Phtalsäure, Hydrochinon und Schwefelsäure mit absolutem Alkohol aus und fällt mit Wasser, oder man behandelt sie mit Benzin (Siedepunkt 110 bis 120°), welches Chinizarin leicht, Phtaleïn nur wenig löst. In beiden Fällen wird es durch Umkristallisieren aus Alkohol und Äther gereinigt und hat dann die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4 = C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 - H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C_{14}	70,00 Proz.	69,92 Proz.
H_8	3,33 „	3,34 „

Das Chinizarin kristallisiert aus Äther in gelbroten Blättchen, aus Benzol und Alkohol in tief roten Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung fällt es beim Verdünnen mit Wasser in gelbroten Flocken nieder, die beim Erwärmen auf 100 bis 110° dunkelrot und kristallinisch werden. Die Lösungen des Körpers in Äther und Schwefelsäure sind ausgezeichnet durch grüngelbe Fluorescenz. Die ätherische Lösung ist im durchfallenden Lichte bräunlichgelb, die schwefelsaure hat eine eigentümlich violette Farbe, die beim Verdünnen in ein helles Zwiebelrot übergeht. Ähnliche Fluorescenz zeigt die ätherische Lösung des von Stenhouse aus Rubia Munjith dargestellten Munjistins. Möglicherweise steht daher dieser Körper zum Chinizarin in ähnlichem Verhältnisse wie Purpurin zum Alizarin. Beim Erhitzen sublimiert das Chinizarin in heller oder dunkler gefärbten Nadeln und federbartähnlichen Kristallen, ungefähr wie das Alizarin, mit Zurücklassung einer glänzenden Kohle. Der Schmelzpunkt des sublimierten Körpers liegt bei 194 bis 195° (unkorrigiert), der aus Alkohol erhaltenen Kristalle konstant bei 192 bis 193° (unkorrigiert).

Mit Alkalien gibt Chinizarin blaue Lösungen mit einem schwachen Stich ins Violette, die ammoniakalische Lösung läßt die violette Färbung mehr hervortreten, in noch stärkerem Grade tun dies die Lösungen in kohlensauren Alkalien. Mit Baryt geht der Farbstoff eine schön blauviolette Verbindung ein, mit Tonerde bildet er einen roten Lack mit violetter Nuance, das Magnesiumchinizarat ist tief blauviolett. Die schwach alkalische Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot, durch essigsaures Blei mit mattroter Farbe gefällt.

Läßt man die alkalische[1]) Lösung einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich und es scheidet sich ein blauvioletter bis schwarzer Niederschlag ab, der wieder mit blauer Farbe in Alkalien löslich ist und

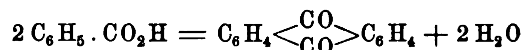
[1]) Im Original steht „alkoholische“.

wahrscheinlich das betreffende Salz darstellt. In der Siedehitze wird die alkalische Lösung durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber in Berührung mit Luft äußerst rasch die ursprüngliche Farbe wieder an.

Das Chinizarin ist nicht nur isomer mit dem Alizarin, es steht zu ihm in der nächsten Beziehung, da es sich von Anthracen in derselben Weise ableitet wie dieser Farbstoff und nur durch eine Stellungsdifferenz davon verschieden zu sein scheint.

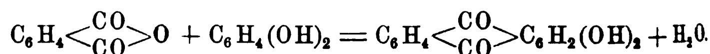
Leitet man nämlich die Dämpfe des Chinizarins über erhitzten Zinkstaub, so erhält man weiße, glänzende Blättchen, die nach dem Umsublimieren bei 210 bis 212° schmelzen und mit Pikrinsäure eine rote Verbindung geben. Da die Blättchen beim Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig eine sublimierbare Verbindung von dem Schmelzpunkte 273° geben, welche ganz das Aussehen des Anthrachinons besitzt, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß das Chinizarin beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen übergeht.

Erinnert man sich ferner an die Aufklärungen, welche durch die Arbeiten Graebes, van Dorps und Fittigs in jüngster Zeit über die Konstitution und die Bildungsweise des Anthrachinons gegeben worden sind, so sieht man leicht ein, daß bei der Einwirkung der Phtalsäure auf das Hydrochinon ein Derivat des Anthrachinons entstehen kann. Gerade wie Benzoesäure unter geeigneten Bedingungen Wasser abgibt und wie bekannt nach folgender Gleichung:



$$2\,C_6H_5\,.\,CO_2H = C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C_6H_4 + 2\,H_2O$$

Anthrachinon gibt, so greift hier das Phtalsäureanhydrid mit den beiden vom Carboxyl herstammenden CO-Gruppen in ein Benzol ein, welches zwei Hydroxylgruppen enthält und gibt so ein zweifach hydroxyliertes Anthrachinon, das Chinizarin:



$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2 + H_2O.$$

In bezug auf die Konstitution des Anthrachinons dürfte diese Reaktion als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der besonders von Fittig vertretenen Ansicht erscheinen, daß das Anthrachinon ein Doppelketon des Benzols ist. Was das Chinizarin selbst betrifft, so geht aus der Bildungsweise desselben hervor, daß die beiden CO in dem einen Benzol dieselbe Stellung einnehmen wie in der Phtalsäure und daß die beiden Hydroxylgruppen ebenso gruppiert sind wie im Hydrochinon, unbekannt bleibt aber die Stellung, welche die beiden CO in dem zweiten Benzol sowohl zueinander als auch zu den Hydroxylgruppen einnehmen. Wenn daher die Bildung des Chinizarins aus Phtalsäure auch als erste Synthese eines Anthracenderivates aus Phtalsäure Interesse verdient, so lernt man doch in bezug auf die Konstitution des Kohlenwasserstoffs daraus nichts neues, weil es ja längst bekannt ist, daß das Alizarin beim Behandeln mit Salpetersäure Phtalsäure

liefert. Dagegen dürfte diese Reaktion von besonderem Interesse für die Kenntnis der hydroxylierten Anthrachinone sein, da es hierbei zum ersten Male möglich ist, die relative Stellung der Hydroxylgruppen in einem solchen Körper mit Bestimmtheit anzugeben.

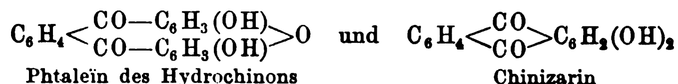
Für die weitere Untersuchung der hydroxylierten Anthrachinone liegen nach dem eben Besprochenen zwei Aufgaben vor, einmal die Stellung zu bestimmen, welche im Anthrachinon die beiden von der Phtalsäure herrührenden CO-Gruppen in dem zweiten Benzol einnehmen und die Verteilung der Hydroxylgruppen zu untersuchen. Das letztere Problem kann auf analytischem oder, wie im obigen gezeigt ist, auch auf synthetischem Wege in Angriff genommen werden. Hierfür bieten sich noch andere ähnliche Wege dar, wie z. B. die Einwirkung der Phtalsäure auf Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallussäure. Bisher hat man zwar nur Phtaleïne erhalten, es wäre aber wohl denkbar, daß durch eine Modifikation der Bedingungen auch Anthrachinonderivate erzeugt werden könnten. Die Beziehungen zwischen den Phtaleïnen und dem Anthrachinon gestalten sich jetzt außerordentlich einfach: Bei den Phtaleïnen greift ein jedes CO der Phtalsäure in ein besonderes Benzol ein, während beim Anthrachinon beide gleichzeitig in eins eintreten, so daß den Phtaleïnen ein dem Anthrachinon ähnliches Phtalylketon zugrunde liegt:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-C_6H_5\\CO-C_6H_5\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

Phtalylketon — Anthrachinon

Die gleichzeitige Bildung eines Phtaleïnes und eines Anthrachinonderivates beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäure erklärt sich hiernach sehr gut folgendermaßen:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-C_6H_3(OH)\\CO-C_6H_3(OH)\end{matrix}>O \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$$

Phtaleïn des Hydrochinons — Chinizarin

und entspricht dem Auftreten von Anthrachinon bei der Darstellung des Benzophenons.

Bei der großen Ähnlichkeit des Chinizarins mit dem Alizarin können beide Körper sehr leicht miteinander verwechselt werden und es ist daher leicht möglich, daß das Chinizarin bei genauerer Untersuchung in dem künstlichen Alizarin aufgefunden wird. Gebeizter Kattun wird von Chinizarin ähnlich wie von Alizarin gefärbt, die Verschiedenheit in den Nuancen hat aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Sehr gut eignen sich die optischen Eigenschaften des Chinizarins zur Erkennung, in alkalischer Lösung ist zwar die Farbe dem Alizarin sehr ähnlich und die Absorptionsspektren zeigen auch nur geringe Abweichung, dagegen verhalten sich beide Körper, in Äther

oder in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ganz verschieden. Chinizarin zeigt nämlich in diesem Lösungsmittel eine starke grüngelbe Fluorescenz und sehr charakteristische Absorptionsspektren, während beides beim Alizarin nicht der Fall ist.

Um den Chemikern, welche sich mit der Auffindung des Chinizarins beschäftigen möchten, einen Anhalt zu geben, lasse ich hier vergleichende Beobachtungen über die Absorptionsspektren des Alizarins aus Krapp und des Chinizarins folgen, welche ich der Güte des Herrn Prof. Kundt verdanke, wobei bemerkt werden muß, daß das Alizarin nur durch Sublimation gereinigt worden ist und daher Purpurin enthalten haben kann. (Baeyer.)

Untersuchung der Absorptionsionsspektren von Alizarin und Chinizarin.

1. Sublimiertes Alizarin aus Krapp. 2. Chinizarin.

Alizarin.	Chinizarin.

Es stand beim Spektralapparat *D* auf 172 der Skala, *C* auf 157,5, *E* 191, *F* 208,5, *G* 243.

1. Lösung in Natronlauge.

Alizarin.	Chinizarin.
Drei dunkle Streifen, die Mitten derselben bei 1. 166, 2. 177, 3. 190. Streifen 3 sehr matt.	Nur zwei direkte Streifen erkennbar. Die Mitten lagen 1. bei 169, 2. bei 121.

2. Lösung in kohlensaurem Kali.

Alizarin.	Chinizarin.
1. Dunkler Streifen eben angedeutet bei 166. 2. und 3. zu einem breiten verwaschenen Band verschwommen, in dem nur mit Mühe die beiden Maxima der Dunkelheit erkennbar waren.	In starker Konzentration nur ein Band, welches den ganzen blauen Teil absorbiert, beginnend bei 167. Bei geringerer Konzentration zwei dunkle Streifen, sehr matt. 1. bei (Mitte) 171, 2. bei 184.

3. Lösung in Äther.

Alizarin.	Chinizarin.
Stärkere Konzentration; kein Streifen sichtbar, der ganze blaue Teil absorbiert. Die Absorption beginnt bei 190. Schwächere Konzentration; ein schwacher, dunkler Streifen deutlich sichtbar bei 193. Dann beginnt wieder ein Streifen bei 205 und es scheint, als ob hinter demselben noch ein Lichtmaximum kommt, auf welches dann wieder Absorption folgt.	Drei Streifen sichtbar. 1. bei 195 } gut erkenntlich 2. bei 201 } gut erkenntlich 3. bei 209 etwas matter und etwa doppelt so breit als die vorigen.

4. Lösung in Schwefelsäure.

Ganz außerordentlich matter Streifen bei 163, in starker Konzentration Andeutung eines Streifens bei 181.

Ein sehr matter Streifen in verdünnter Lösung bei 203.

In schwacher Lösung nur zwei Streifen, in konzentrierterer drei.
1. bei 183,
2. bei 197,
3. sehr matt bei 212.

---

74. Mit Heinrich Caro: Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.

(Erste Mitteilung.)

(Straßburg; Ber. 7, 968 [1874].)

Die synthetische Bildung von Anthracenderivaten ist in letzter Zeit so vielfältig beobachtet worden, daß die Auffindung neuer Wege zu diesem Ziele nicht mehr überraschen kann; indessen bieten die folgenden Mitteilungen doch einiges Interesse dar, weil sie die von Grimm und dem Einen von uns [1]) als vereinzelte Tatsache beobachtete Entstehung des Chinizarins aus Hydrochinon und Phtalsäure zu einer allgemeinen Reaktion erheben und dadurch erlauben, in die Natur der Anthrachinonderivate tiefer einzudringen, als es bisher möglich war.

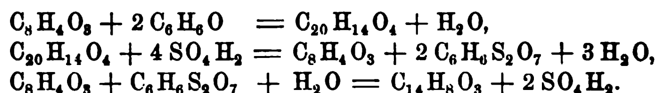
Die Phtalsäure wirkt, wie a. a. O. auseinandergesetzt ist, in zwei verschiedenen Verhältnissen auf Phenole ein, indem 1 Mol. Phtalsäure sich entweder mit 2 Mol. Phenol zu einem Phtaleïn oder mit einem Phenol zu einem Anthrachinonabkömmling verbindet. Diese beiden Reaktionen waren damals nur beim Hydrochinon beobachtet, während von den übrigen Phenolen nur die Phtaleïne bekannt waren; jetzt ist die Anthrachinonbildung auch beim Phenol und auch beim Brenzkatechin festgestellt. Die Bedingungen, unter denen diese Erscheinungen vor sich gehen, sind: höhere Temperatur mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel; bei mäßigem Gebrauch dieser Agentien entstehen Phtaleïne, bei gesteigertem Anthrachinone. Die Phenole teilen sich indessen ihrem Verhalten nach in zwei Klassen; Resorcin und Pyrogallussäure geben schon ohne Anwendung von Schwefelsäure Phtaleïne, es ist aber bisher nicht möglich gewesen, daraus Anthrachinon darzustellen; Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin dagegen wirken auf Phtalsäure erst nach Zusatz von Schwefelsäure ein, erzeugen dann aber je nach den Verhältnissen sowohl Phtaleïne als auch Anthrachinone.

I. Phtalsäure und Phenol.

Erwärmt man Phenol mit Phtalsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure gelinde, so färbt sich die Flüssigkeit rotgelb, unter Bildung von Phenolphtaleïn, welches bei Zusatz einer hinreichenden Menge

[1]) Ber. 6, 506.

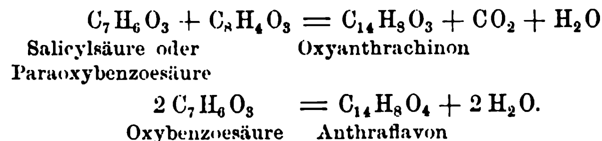
von Schwefelsäure ohne Änderung der Farbe in Phenolphtaleïnsulfosäure übergeht. Erhitzt man nun stärker, so verschwindet diese Färbung und macht erst einer dunkelroten, dann braungelben Platz, welche mit der Dauer der Einwirkung und der Höhe der Temperatur zunimmt. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich jetzt gelbe oder bräunliche Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser ein dem Monooxyanthrachinon ähnliches Verhalten zeigen. Die Bildung des Phenolphtaleïns ist für diese Reaktion unwesentlich, da Phenol, zu einem hinreichend heißen Gemisch von Phtalsäure und Schwefelsäure gebracht, dasselbe Verhalten zeigt, ohne vorher durch das Phtaleïn hindurchzugehen. Da ferner Phenolsulfosäure, Phenoldisulfosäure und Oxysulfobenzid ein gleiches Ergebnis liefern, so kann man annehmen, daß das Phenolphtaleïn beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Phtalsäure und eine Sulfosäure des Phenols zerfällt, welche Substanzen bei höherer Temperatur allmählich, unter Verdrängung der Sulfogruppe durch die Phtalsäure, zu Oxyanthrachinon zusammentreten. Diese Reaktionen würden folgenden Gleichungen entsprechen:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O,$$
$$C_{20}H_{14}O_4 + 4\,SO_4H_2 = C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6S_2O_7 + 3\,H_2O,$$
$$C_8H_4O_3 + C_6H_6S_2O_7 + H_2O = C_{14}H_8O_3 + 2\,SO_4H_2.$$

Anisol verhält sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Phtalsäure ebenso wie Phenol, indem die Methoxyl- in die Hydroxylgruppe verwandelt wird. Selbst Anissäure gibt Oxyanthrachinon unter Abspaltung der Kohlensäure und der CH_2-Gruppe. Weniger merkwürdig ist die Entstehung des Oxyanthrachinons aus Salicylsäure, da diese Säure beim Erhitzen mit Schwefelsäure bekanntlich sehr leicht in Phenol und Kohlensäure zerfällt. Zu erwähnen ist aber, daß die Reaktion, besonders bei Anwendung von kleinen Mengen, glatter verläuft als beim Phenol selbst.

Hiernach ist es also möglich, aus den drei isomeren Oxybenzoesäuren Anthrachinonderivate darzustellen, nur muß bei der Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure Phtalsäure hinzugezogen werden, während die Oxybenzoesäure nach Barth allein schon Anthraflavon liefert:



$$\underset{\text{Salicylsäure oder Paraoxybenzoesäure}}{C_7H_6O_3} + C_8H_4O_3 = \underset{\text{Oxyanthrachinon}}{C_{14}H_8O_3} + CO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{Oxybenzoesäure}}{2\,C_7H_6O_3} = \underset{\text{Anthraflavon}}{C_{14}H_8O_4} + 2\,H_2O.$$

Das aus Phenol erhaltene Oxyanthrachinon ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus zwei isomeren Verbindungen, die in wechselnden Verhältnissen auftreten. Man erkennt dies sogleich an dem Verhalten gegen verdünntes Ammoniak und Barytwasser: der eine Teil ist in beiden Lösungsmitteln leicht mit rotgelber Farbe löslich, der andere ist in Ammoniak beinahe unlöslich und gibt mit Barytwasser

einen dunkelroten Lack. Die erstere Substanz ist das bekannte Oxyanthrachinon, die letztere eine neue isomere Verbindung, das Erythrooxyanthrachinon.

Oxyanthrachinon.

Zur Darstellung des Oxyanthrachinons aus dem Gemenge der beiden Isomeren wurde die Rohsubstanz zuerst mit verdünntem Ammoniak mehrmals ausgekocht, das dunkelrote Filtrat mit Salzsäure versetzt und der ausgeschiedene gelbe Niederschlag nach dem Auswaschen mit kohlensaurem Baryt und viel Wasser mehrmals ausgekocht. Das dunkel rotgelbe Filtrat setzte beim Stehen unter Abschluß der Luft gelbe Nadeln ab, die zum größten Teil aus Erythroxyanthrachinon bestanden; die davon abfiltrierte Flüssigkeit gab, mit Salzsäure versetzt, einen gelben, gelatinösen Niederschlag, der beim Kochen kompakter wurde und aus heißem Alkohol sich umkristallisieren ließ. Beim Erkalten der Lösung schied sich eine verhältnismäßig nicht beträchtliche Menge vereinzelter Nadeln und Blättchen von rein schwefelgelber Farbe ab, die nach dem Trocknen bei 120⁰ folgende Zahlen gaben:

	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$	Gefunden
C	75	75,2
H	3,6	3,8

und in allen Stücken mit dem von Graebe und Liebermann beschriebenen Oxyanthrachinon übereinstimmen.

Erythroxyanthrachinon.

Der in verdünntem Ammoniak unlösliche Teil wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Barytwasser versetzt, der ausgeschiedene dunkelrote Niederschlag nach dem Auswaschen mit Salzsäure behandelt und der so erhaltene gelbe Niederschlag aus kochendem Alkohol umkristallisiert. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit gelbroten, dendritisch verwachsenen Nadeln, die nach dem Trocknen einen schönen, rotgoldenen Glanz annehmen. Diese Substanz ist mit dem Oxyanthrachinon isomer, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$	Gefunden		
C	75	74,7	74,2	73,8
H	3,6	3,7	3,7	3,7

Der Kohlenstoffgehalt ist bei der zweiten und dritten Bestimmung wahrscheinlich deshalb zu gering gefunden, weil die Substanz sehr leicht sublimiert und äußerst schwer vollständig zu verbrennen ist; in bezug auf die Zusammensetzung kann übrigens hieraus nicht der geringste Zweifel entstehen, da das Dioxyanthrachinon nur 70 Proz. C verlangt.

Die Eigenschaften der beiden Oxyanthrachinone weichen in vielen Beziehungen bedeutend voneinander ab, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Erythroxyanthrachinon.	Oxyanthrachinon.
Kristallisiert aus Alkohol in zusammengewachsenen, pomeranzengelben Nadeln, in heißem Alkohol leichter löslich als in kaltem.	Kristallisiert aus Alkohol in einzelnen, rein schwefelgelben Nadeln oder Blättchen, in heißem Alkohol nicht viel leichter löslich als in kaltem.
Schmilzt bei 173 bis 180°, fängt schon bei 150° an zu sublimieren und verdichtet sich in langen, rotgelben Nadeln von der Farbe des in sehr feinen Nadeln sublimierten Alizarins. Beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr verdichtet sich der Dampf in Öltropfen.	Schmilzt bei 268 bis 271°, sublimiert viel schwerer, in gelben Blättchen, auch beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr.
In verdünnter Kalilauge leicht mit rotgelber Farbe löslich.	Ebenso.
In verdünntem Ammoniak beinahe unlöslich, in konzentrierterem sehr wenig mit rötlicher Farbe.	In Ammoniak leicht mit rotgelber Farbe löslich.
Gibt mit Baryt- und Kalkwasser einen dunkelroten, in Wasser beinahe unlöslichen Lack, der durch Kohlensäure zersetzt wird, zersetzt kohlensauren Baryt nicht beim Kochen mit Wasser.	Löst sich leicht in Baryt- und Kalkwasser mit rotgelber Farbe, löst kohlensauren Baryt beim Kochen mit Wasser auf.
Gibt mit Tonerde keine gefärbte Verbindung.	Ebenso.
In Alkohol und Äther mit gelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe löslich.	Ebenso.
Das Absorptionsspektrum der alkalischen Lösung zeigt nichts Bemerkenswertes, das der Lösung in Schwefelsäure aber einen Streifen.	Die Absorptionsspektren der alkalischen Lösung und der Lösung in Schwefelsäure zeigen keinen Streifen.

Herr Professor Kundt, welcher die Güte gehabt hat, die beiden Substanzen in optischer Beziehung zu vergleichen, teilt uns über das Verhalten der Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure folgendes mit:

Steinheilscher Spektralapparat, Natronlinie auf 172° der Skala gestellt.

Erythroxyanthrachinon.	Oxyanthrachinon.
Mittlere Konzentration.	Mittlere Konzentration.
Der blaue Teil des Spektrums ganz absorbiert. Grenze der Absorption ziemlich scharf bei 192°. Alsdann noch matter, aber deutlicher, schmaler Absorptionsstreifen bei 185° im Grün.	Der blaue Teil des Spektrums ganz absorbiert. Grenze der Absorption bei 180°, nicht so scharf abgeschnitten. Kein Streifen zu sehen.
Ganz schwache Konzentration.	Ganz schwache Konzentration.
Es geht noch Blau hindurch, das Maximum der Absorption liegt ungefähr bei 210°.	Der äußerste blaue Teil des Spektrums geht durch; Maximum der Absorption ungefähr bei 120°.

Das Erythroxyanthrachinon ist also durch das Vorhandensein eines Absorptionsstreifens im Spektrum der Schwefelsäurelösung leicht von dem in optischer Beziehung sehr ähnlichen Oxyanthrachinon zu unterscheiden.

Das rote Erythroxyanthrachinon steht durch die Bildung von Baryt- und Kalklacken dem Alizarin viel näher als das Oxyanthrachinon, die Stellung der Hydroxyle in beiden entspricht übrigens der Stellung je eines Hydroxyls in Alizarin. Das rote Oxyanthrachinon gibt nämlich wie das gelbe beim Schmelzen mit Kali Alizarin, nur verschmilzt es sich schwieriger. Die so erhaltenen Alizarine sind ihrem optischen Verhalten nach identisch.

II. Phtalsäure und Brenzkatechin.

Bringt man Brenzkatechin mit Schwefelsäure und Phtalsäureanhydrid zusammen, so färbt sich die Masse bei gelinder Erwärmung schön rosenrot und gibt dann, mit Wasser versetzt, eine farblose Flüssigkeit, welche durch Kali prächtig blau wird. Es ist hierbei offenbar das Phtaleïn des Brenzkatechins entstanden, welches demnächst gründlicher untersucht werden soll.

Steigert man die Temperatur bis 140°, so färbt sich das Gemenge der drei Substanzen braun, und nach einiger Zeit fällt Wasser daraus eine braunschwarze Masse, welche nach starkem Auswaschen mit Wasser sich zum Teil in Alkohol löst. Der nach dem Verdunsten des Alkohols aus diesem Extrakte erhaltene Rückstand gibt beim Sublimieren Alizarin. Dieses Alizarin färbt gebeizten Kattun ähnlich wie diejenige Sorte des künstlichen Farbstoffs, welche unter dem Namen „Alizarin für Rot“ bekannt ist, das Rot ist stark gelblich und das Violett fahl, während das Krappalizarin und das künstliche „Alizarin für Violett“ ein bläuliches Rot und bläuliches, schönes Violett geben.

Herr Professor Kundt, welcher die Absorptionserscheinung der vier Sorten Alizarin, in alkoholischem Kali gelöst, untersucht hat, fand die Absorptionsstreifen absolut identisch und schreibt die abweichenden Färbungen des Brenzkatechinalizarins und des künstlichen „Alizarin für Rot“ der Anwesenheit eines gelben Farbstoffs zu. Bis auf weiteres muß man also annehmen, daß es nur ein Alizarin gibt und daß dies ein Derivat des Brenzkatechins ist.

Das Guajakol verhält sich gegen Phtalsäure und Schwefelsäure ähnlich wie das Brenzkatechin, die Protokatechusäure gibt Spuren von Alizarin, indem der größte Teil der Substanz anderweitig zersetzt wird.

III. Phtalsäure und Hydrochinon.

Den Beobachtungen Grimms ist noch hinzuzufügen, daß alle Substanzen, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Hydrochinon oder die Sulfosäuren desselben liefern, auch imstande sind, Chinizarin zu

geben. So verhält sich z. B. die Chinasäure, welche, mit Schwefelsäure erhitzt, α-Hydrochinonbisulfosäure gibt. Ferner das thiochromsaure Kali, indem daraus zuerst die β-Hydrochinonbisulfosäure Graebes entsteht. Die Sulfosäuren selbst liefern natürlich dasselbe Resultat. Auffallend ist dabei der Umstand, daß die beiden isomeren Bisulfosäuren genau dasselbe Chinizarin erzeugen. Wollte man annehmen, daß die Phtalsäure bei der Verdrängung der beiden Sulfogruppen an die Stelle derselben tritt, so müßte man nämlich aus diesem Verhalten schließen, daß die eine der beiden isomeren Bisulfosäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die andere übergeht.

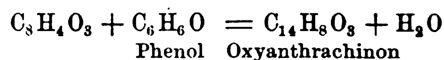
Das Chinizarin verhält sich gegen Tonerde- und Eisenbeizen nicht wie Alizarin, sondern färbt dieselben nur sehr schwierig und mit ganz anderen Nuancen. Tonerdebeize wird schwach bläulichrosa, Eisenbeize schiefergrau gefärbt, dagegen nimmt das Gemenge beider — der Mordant für Alizarinbraun — eine ziemlich lebhafte Violettnuance an, die indessen die Schönheit des Alizarinvioletts nicht erreicht.

IV. Phtalsäure und andere Benzolderivate.

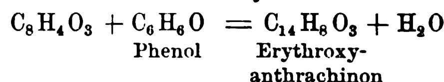
Phtalsäure scheint auch mit anderen Benzolderivaten, welche nicht der Phenolgruppe angehören, die Anthrachinonkondensation zu geben; so erhält man z. B. beim Erhitzen mit Chlorbenzolsulfosäure und Schwefelsäure ein anthrachinonähnliches Produkt. Diese Versuche sind indessen noch nicht weiter verfolgt.

V. Theoretisches.

Nach den eben mitgeteilten Beobachtungen hat man bisher vier verschiedene Anthrachinonderivate aus Phtalsäure und Phenolen erhalten, nämlich:



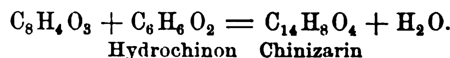
$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_8O_3 + H_2O$$
Phenol Oxyanthrachinon



$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_8O_3 + H_2O$$
Phenol Erythroxy-anthrachinon



$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 = C_{14}H_8O_4 + H_2O$$
Brenzkatechin Alizarin



$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 = C_{14}H_8O_4 + H_2O.$$
Hydrochinon Chinizarin

Da diese vier Körper demselben Anthracen entsprechen, muß der Eintritt der Phtalsäure in die Benzolgruppe in allen Fällen in derselben Weise vor sich gegangen sein, und es kann nur ein Unterschied in der Stellung der Hydroxylgruppen vorkommen. Bei den zweifach hydroxylierten Derivaten kann man ferner mit Gewißheit behaupten, daß die Anthrachinone die Hydroxyle in derselben relativen Stellung enthalten wie die angewandten Phenole, so daß im Alizarin die beiden Hydroxyle

im der Brenzkatechin-, im Chinizarin in der Hydrochinonstellung sich befinden. Endlich müssen beide Hydroxyle in einem Benzol vereinigt sein. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, kann man aus den vorhandenen Tatsachen einige Schlüsse auf die Natur der hydroxylierten Anthrachinone ziehen.

In bezug auf die Konstitution des Anthrachinons sind noch zwei Fragen zu erledigen, nämlich die Natur der die beiden Benzole verbindenden Gruppe C_2O_2 und ferner die Stellung der beiden C-Atome in dem einen Benzol, während die Art der Einfügung in dem anderen durch die Bildung von Phtalsäure aus Alizarin und durch die Synthese des Alizarins aus Phtalsäure hinreichend festgestellt ist.

Der erste Punkt kommt hier nicht in Betracht; was den zweiten betrifft, so haben Arno Behr und W. A. van Dorp[1]) nachgewiesen, daß das bindende Kohlenstoffpaar in dem einen Benzol nicht die Parastellung einnehmen könne. Die Existenz der beiden isomeren Oxyanthrachinone liefert einen neuen Beweis dafür, da ein Paraderivat nur ein Monosubstitutionsprodukt besitzen kann, wenn die beiden ursprünglichen Substituenten, wie es im vorliegenden Falle sein mußte, identisch sind.

Ob die Stellung der C_2O_2-Gruppe 1,2 oder 1,3 ist, bleibt nach den vorliegenden Tatsachen unentschieden, indessen dürfte das glatte Zerfallen des Anthrachinons in Benzoesäure beim Erhitzen desselben mit Kalilauge für die 1,2-Stellung sprechen.

Für die Stellung der Hydroxylgruppen sind folgende Tatsachen bemerkenswert:

1. Es gibt zwei isomere Monoxyanthrachinone.
2. Brenzkatechin und Phtalsäure liefern Alizarin.
3. Beide Oxyanthrachinone geben beim Schmelzen mit Kali dasselbe Alizarin.
4. Es ist nur ein Alizarin bekannt.
5. Hydrochinon und Phtalsäure geben Chinizarin.

Hieran lassen sich noch verschiedene Betrachtungen anknüpfen, je nachdem man die 1,2- oder 1,3-Stellung für die C_2O_2-Gruppe annimmt. In der folgenden Zusammenstellung entspricht 1,2 dem Brenzkatechin und 1,4 dem Hydrochinon.

Für C_2O_2 in der 1,2-Stellung.	Für C_2O_2 in der 1,3-Stellung.
ad 1. Die beiden möglichen Monoxyverbindungen sind bekannt.	ad 1. Von den drei möglichen Fällen sind zwei bekannt.
ad 2 und 4. Von den zwei möglichen Brenzkatechinderivaten (Alizarinen) ist eins bekannt.	ad 2 und 4. Der einzig mögliche Fall ist bekannt.

[1]) Ber. 7, 16.

Für C_2O_2 in der 1,2-Stellung.

ad 3. Das eine Oxyanthrachinon kann ein Alizarin, das andere zwei geben, aus beiden ist nur eins erhalten, dieses kann die Hydroxyle nur in der Stellung 3,4 und nicht in der Stellung 4,5 enthalten, weil eins von den beiden isomeren Oxyanthrachinonen das Hydroxyl in der Stellung 3 oder 6 enthalten muß, dies aber unmöglich ein Alizarin 4,5 geben kann, wenn nicht eine Umlagerung stattfindet.

ad 5. Das einzige mögliche Hydrochinonderivat (Chinizarin) ist bekannt, nur ein Oxyanthrachinon kann Chinizarin geben.

Für C_2O_2 in der 1,3-Stellung.

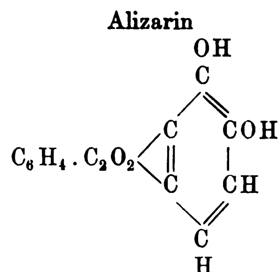
ad 3. Von den drei Oxyanthrachinonen können zwei Alizarin geben.

ad 5. Das einzige mögliche Chinizarin ist bekannt, es kann aus zwei isomeren Oxyanthrachinonen entstehen.

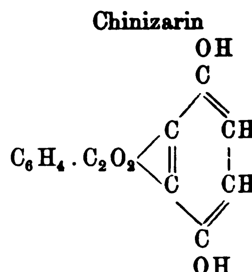
Man sieht aus dieser Übersicht, daß die Stellung der Hydroxyle im Alizarin und im Chinizarin vollständig bestimmt ist, mag nun die Gruppe C_2O_2 in der 1,2- oder in der 1,3-Stellung sich befinden, so daß zur Erledigung dieser Frage nur noch der letztere Punkt in Betracht kommt.

Für den Fall C_2O_2 (1,2) ist die Formel für das

Alizarin

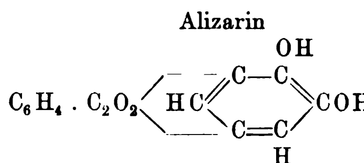


Chinizarin

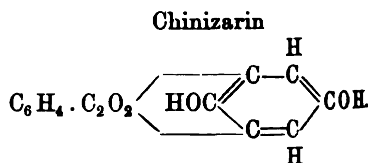


Für den Fall C_2O_2 (1,3) ist die Formel für das

Alizarin



Chinizarin



Wir behalten uns die weitere Verfolgung der Einwirkung der Phtalsäure auf Benzolderivate und verwandte Substanzen vor.

Straßburg und Mannheim, den 4. Juli 1874.

82. E. Fischer: Über Fluoresceïn und das Phtaleïn des Orcins.

(Straßburg; Ber. 7, 1211 [1874].)

Das Fluoresceïn wurde von Herrn Prof. Baeyer analog dem Galleïn durch Erhitzen von Resorcin und Phtalsäureanhydrid auf 195° erhalten und dafür die Formel $C_{20}H_{12}O_5$ ermittelt [1]).

Obschon sich bei weiterer Untersuchung zeigte, daß die Bildung des Fluoresceïns, ebenso wie die der übrigen Phtaleïne, leichter unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel, namentlich konzentrierter Schwefelsäure, erfolgt, empfiehlt sich doch wegen der bei letzterer Reaktion entstehenden, sekundären Produkte zur Darstellung im Größeren nur obige Methode. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Mol. destilliertem Resorcin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 195 bis 200° tritt die Reaktion bald unter Entweichen von Wasserdämpfen ein und ist beendet, wenn die Masse vollständig fest geworden ist. Unzersetztes Resorcin und Phtalsäure entfernt man durch Auskochen der zerriebenen, dunkelroten Schmelze mit Wasser. Die weitere Reinigung der Substanz durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Holzgeist bietet große Schwierigkeiten und wurde deshalb auf indirekte Weise bewerkstelligt durch Überführung in die unten beschriebene Acetylverbindung; letztere ist leicht zu reinigen und zerfällt, mit alkoholischem Kali gekocht, in Essigsäure und Fluoresceïn, das aus der alkoholischen Lösung durch Essigsäure in hellgelben Flocken gefällt wird und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ein ziegelrotes Pulver bildet.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz bestätigt obige Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_5$
C	72,03	72,29
H	3,81	3,61

Das reine Fluoresceïn bildet ein kristallinisches, rotes Pulver, nicht flüchtig und nicht schmelzbar, in Wasser, Äther, Benzol fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton; kristallisiert wurde es nur beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Holzgeist in hellgelben, sternförmig vereinigten Nadeln erhalten. Charakterisiert ist es besonders durch die prachtvoll grüne und äußerst intensive Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung, welche die geringsten Spuren der Substanz leicht erkennen läßt und in der Überführung in Fluoresceïn ein bequemes und sehr empfindliches Reagens für Resorcin bietet.

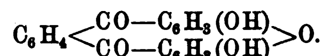
Es genügt zur Prüfung auf Resorcin, eine kleine Menge der zu untersuchenden, trockenen Substanz mit etwas Phtalsäureanhydrid eine halbe Stunde auf 200° zu erhitzen; nach Zusatz von Ammoniak läßt

---

[1]) Ber. 4, 558, 662.

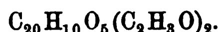
die eventuell auftretende Fluorescenz keinen Zweifel über das Vorhandensein von Fluoresceïn. Selbst die Anwesenheit großer Mengen anderer Phenole (Orcin, Phenol, Hydrochinon, Naphtol) beeinträchtigt die Reaktion nicht, da die Bildung der betreffenden Phtaleïne (mit Ausnahme des Galleïns) bei dieser Temperatur nicht stattfindet.

Die Konstitution des Fluoresceïns ist nach allen bis jetzt bekannten Tatsachen ausgedrückt durch das Schema:



Das Vorhandensein von nur zwei Hydroxylen wurde konstatiert durch die Zusammensetzung der Acetyl- und Benzoylverbindung.

Das Diacetylfluoresceïn wird erhalten durch Kochen von Fluoresceïn (Rohprodukt) mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid. Die dunkelrote Lösung wird mit überschüssigem Alkohol versetzt, wodurch die Acetylverbindung langsam, aber vollständig in gelben Blättchen ausgeschieden wird. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man die Substanz in farblosen Blättchen von der Formel



(Gefunden C 69,09, H 3,88; berechnet C 69,2, H 3,87.) Sie ist in Alkalien unlöslich, wird aber von alkoholischem Kali leicht zerlegt, schmilzt bei 200° (unkorr.) und verkohlt beim stärkeren Erhitzen.

Das der Acetylverbindung sehr ähnliche Dibenzoylfluoresceïn entsteht beim Erhitzen von Fluoresceïn mit Benzoylchlorid auf 140° und wird durch Auskochen mit Wasser und Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Schmelzpunkt 215°.

Einwirkung von PCl_5 auf Fluoresceïn.

1 Mol. Fluoresceïn und 2 Mol. PCl_5, innig gemengt, wirken schon bei 70° energisch aufeinander ein unter lebhafter HCl-Entwickelung.

Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf 100° ist die Reaktion beendet. Durch Digestion der dunkelroten Schmelze mit verdünnter Natronlauge werden alle Phosphorverbindungen und unzersetztes Fluoresceïn entfernt; das durch Auskochen mit Alkohol und Umkristallisieren aus Toluol gereinigte Produkt bildet farblose, kleine Prismen, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$ haben. (Gefunden C 64,99, H 2,9, Cl 19,32; berechnet C 65,04, H 2,71, Cl 19,24.)

Es sind also die beiden OH des Fluoresceïns durch Cl ersetzt und es kann die Substanz als Dichlorphtaleïnphenolanhydrid bezeichnet werden. Sie schmilzt bei 252° (unkorr.) und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Von wässeriger oder alkoholischer Kalilauge wird sie nicht verändert; auch durch Schmelzen mit Kali gelang es nicht, die beiden Cl wieder durch OH zu ersetzen, da die Zersetzung eine tiefergehende ist; dagegen erfolgt diese Umwandlung in Fluoresceïn glatt durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck bei 230°.

Alle Versuche, das aus 2 OH der beiden Resorcine durch Anhydridbildung herstammende und in obiger Formel des Fluoresceïns an beide Resorcine gebundene O-Atom ebenfalls mittelst PCl_5 durch Cl zu ersetzen, führten zu keinem Resultate; ebensowenig gelang es beim Fluoresceïn, dasselbe durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure bis 250° zu einer OH-Gruppe zu reduzieren. Diese außerordentliche Beständigkeit rechtfertigt die obige Annahme einer ätherartigen Bindung der beiden Resorcinreste in dem durch seine Beständigkeit gegen Reduktionsmittel ebenfalls so ausgezeichneten Diphenyläther.

Reduktion des Dichlorphtaleïnphenolanhydrids.

Mit rauchender Jodwasserstoffsäure fünf bis sechs Stunden auf 150° erhitzt, wird das Dichlorphtaleïnphenolanhydrid unter Aufnahme von 2 H zu der Verbindung $C_{20}H_{12}O_3Cl_2$ reduziert. Durch Auskochen des Röhreninhalts mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz in farblosen, rhomboederähnlichen Blättchen (gefunden C 64,71, H 3,4; berechnet C 64,69, H 3,23). Sie ist in verdünnten Alkalien löslich; dies beweist das Vorhandensein von Hydroxylen, deren Anzahl noch nicht konstatiert wurde; dieselben können nach allen Eigenschaften der Verbindung nur durch Reduktion der CO-Gruppen entstanden sein, so daß die Substanz wahrscheinlich ein Abkömmling des nur in alkalischer Lösung bekannten und nicht zu isolierenden Fluorescins [1]) ist. Schmelzpunkt 229 bis 230° (unkorr.).

Verbindung von Fluoresceïn mit SO_3.

Dieser eigentümliche Körper entsteht durch Erwärmen von Fluoresceïn mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade und wird aus der Lösung in Holzgeist beim langsamen Verdunsten in hellroten, prismatischen Kristallen erhalten. (Gefunden S 7,88, berechnet S 7,77.)

Er ist dem Fluoresceïn sehr ähnlich und wird durch Kochen mit Wasser oder Basen leicht in letzteres umgewandelt. Seine Konstitution ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; die Analogie mit der unten erwähnten Verbindung, Phtaleïnorcin + HCl, macht jedoch eine Anlagerung von SO_3 an die CO-Gruppen wahrscheinlich.

Rauchende Salpetersäure löst das Fluoresceïn schon in der Kälte unter heftiger Reaktion. Der durch Zusatz von Wasser entstehende, hellgelbe Niederschlag enthält neben Phtalsäure Tetranitrofluoresceïn, das durch Auskochen mit wenig Wasser und Umkristallisieren aus Eisessig in schwach gelben, kleinen Prismen erhalten wurde. (Gefunden C 47,07, H 1,93, N 10,76; berechnet C 46,87, H 1,56, N 10,95.) Seine rote, wässerige Lösung färbt Wolle intensiv und echt rotgelb; beim Erhitzen verpufft er heftig.

Ätzkali zersetzt das Fluoresceïn erst bei hoher Temperatur; in der

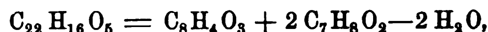
[1]) Ber 4, 558, 662.

Schmelze waren nur Benzoesäure (Schmelzpunkt 121°) und Resorcin (Schmelzpunkt 100° und Überführung in Fluorescein) nachzuweisen.

Phtaleïnorcin.

Diese Verbindung wird am besten erhalten durch Erhitzen von 3 Tln. (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid, 5 Tln. (2 Mol.) destilliertem Orcin und 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 135°; bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion glatt und ohne Entwickelung von schwefliger Säure, die eigentümlicherweise bei niederen Hitzegraden immer in beträchtlicher Menge auftritt. Die nach zwei Stunden farbige, rotbraune Schmelze wird in verdünnter Kalilauge gelöst, kurze Zeit gekocht und mit Essigsäure gefällt. Durch weiteres Umkristallisieren aus Aceton erhält man das Phtaleïnorcin in farblosen, meist garbenförmig zusammengewachsenen Nadeln.

Die Analyse ergab die Formel:

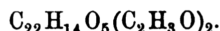


$$C_{22}H_{16}O_5 = C_8H_4O_3 + 2\,C_7H_8O_2 - 2\,H_2O,$$

(gefunden C 73,4, H 4,7; berechnet C 73,33, H 4,44).

Alkalien lösen es mit dunkelroter Farbe; beim Erhitzen zersetzt es sich; erhitzt man es mit konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden, so fällt auf Zusatz von Wasser ein dem Cöruleïn [1]) sehr ähnlicher Körper in dunkelbraunen Flocken aus, der sich in Ammoniak mit dunkelroter Farbe löst und durch Baryt als schwarzer Lack gefällt wird.

Das Phtaleïnorcin ist dem Fluoresceïn analog konstituiert, es enthält ebenfalls nur zwei Hydroxyle; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht nämlich das aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln kristallisierende, in Alkalien unlösliche Diacetylphtaleïnorcin



$$C_{22}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2.$$

(Gefunden C 70,12, H 5; berechnet C 70,27, H 4,53.) Schmelzpunkt 219 bis 220° (unkorr.).

Phtaleïnorcin + HCl.

Charakteristisch für das Phtaleïnorcin ist sein Verhalten zu Mineralsäuren, womit es sich zu dunkelroten, unbeständigen Körpern verbindet; am leichtesten rein zu erhalten ist die salzsaure Verbindung, welche sich beim Abdampfen einer mit konzentrierter HCl versetzten, alkoholischen Lösung des Phtaleïns in dunkelroten Flocken abscheidet.

Im Vakuum getrocknet, haben dieselben die Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_5 + HCl$. (Gefunden Cl 9; berechnet 8,95.)

Die Bindung der Salzsäure in diesem Körper ist eine sehr lockere. dieselbe entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. rascher beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser unter Rückbildung des

[1]) Ber. 4, 556, 663.

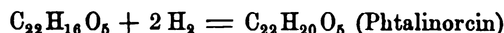
reinen Phtaleïns; in ihrem ganzen Verhalten zeigt die Substanz überhaupt vollständige Analogie mit der Verbindung Fluoresceïn + SO_3.

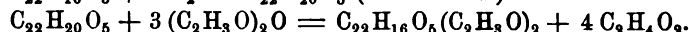
Brom wirkt substituierend auf Phtaleïnorcin; in siedender, essigsaurer Lösung entsteht Tetrabromphtaleïn (gefunden Br 47,44; berechnet Br 47,38), in kalter, alkoholischer Pentabromphtaleïnorcin (gefunden Br 53,57; berechnet Br 53,25). Beide Körper sind schwach gelbe, kristallinische Pulver, in fast allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich, verdünnte Alkalien lösen sie leicht mit schwarzbrauner Farbe.

Phtalinorcin.

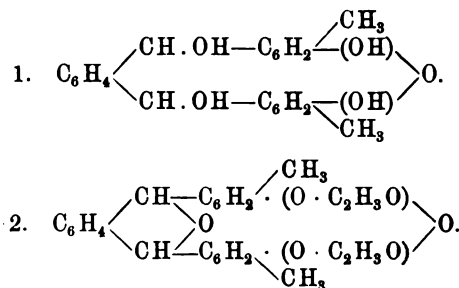
Die Lösung des Phtaleïnorcins in verdünnter Natronlauge wird durch Erwärmen mit Zinkstaub rasch entfärbt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das hierbei durch Aufnahme von 4 H gebildete Phtalin in weißen Flocken aus; dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich rasch zu Phtaleïn; dieselbe Umwandlung erfolgt durch Zusatz von konzentrierten Mineralsäuren zu der heißen, alkalischen Lösung. Das Phtalin selbst konnte in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden; seine Zusammensetzung wurde deshalb indirekt ermittelt durch Überführung in die gut kristallisierende und sehr beständige Acetylverbindung. Letztere entsteht beim Kochen des Phtalins mit Essigsäureanhydrid; aus der essigsauren Lösung mit Alkohol gefällt und aus Benzol umkristallisiert, bildet sie farblose, würfelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 211° (unkorr.) und der Formel: $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$ (gefunden C 72,26, H 4,88; berechnet C 72,55, H 5,11).

Diese Formel resultiert aus der des Phtaleïnorcins in folgender Weise:


$C_{22}H_{16}O_5 + 2\,H_2 = C_{22}H_{20}O_5$ (Phtalinorcin)


$C_{22}H_{20}O_5 + 3\,(C_2H_3O)_2O = C_{22}H_{16}O_5(C_2H_3O)_2 + 4\,C_2H_4O_2$.

Beide Reaktionen finden eine einfache Erklärung, wenn man sich das Phtalinorcin und seine Acetylverbindung folgendermaßen konstituiert denkt:



84. Zur Geschichte des Eosins.

(Straßburg; Ber. 8, 146 [1875].)

Die Untersuchung der Phtalsäurefarbstoffe, welche ich im Jahre 1871 begonnen und zum Teil mit meinen Schülern, Herren F. Grimm und E. Fischer, zum Teil mit meinem Freunde, Herrn Heinrich Caro in Mannheim[1]), weitergeführt habe, hat infolge des verschiedenartigen Verhaltens der in Anwendung gekommenen Substanzen aus der Phenolgruppe solche Dimensionen angenommen, daß ich trotz des besten Willens bisher nicht imstande gewesen bin, den Abschluß herbeizuführen. Ich bin indessen, soweit es die geringe Zahl der mit mir vereinten Kräfte erlaubt hat, unausgesetzt daran tätig gewesen, und würde es den Fachgenossen Dank wissen, wenn sie mir wie bisher dieses Feld noch einige Zeit zur alleinigen Bearbeitung überlassen wollten.

Der Gedanke, diese Farbstoffe der technischen Anwendung zugänglich zu machen, hat mich begreiflicherweise von Anfang an beschäftigt, indessen waren die Eigenschaften des Galleïns, Cörulëins, Fluoresceïns und Chinizarins nicht ausgezeichnet genug, um bei den hohen Darstellungskosten daran zu denken. Erst als bei Gelegenheit der mit Herrn Caro gemeinschaftlich angestellten Versuche ein Farbstoff von so seltener und eigentümlicher Schönheit, wie das Tetrabromfluoresceïn, an den Tag kam, konnte man den Versuch wagen, den großen Schwierigkeiten, welche sich der fabrikmäßigen Darstellung entgegenstellten, Trotz zu bieten. Herr Caro hat diese Aufgabe mit unermüdlichem Eifer verfolgt, und wie bekannt, bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik das Tetrabromfluoresceïn seit vorigem Sommer unter dem Namen Eosin in den Handel.

Die auffallendsten Eigenschaften dieses Farbstoffes, welche schon von Herrn Gnehm[2]) geschildert sind, lenkten bald die Aufmerksamkeit der Techniker darauf hin, und so ist es gekommen, daß Herr A. W. Hofmann durch Vermittelung des Herrn Martius zur Untersuchung dieses Körpers[3]) veranlaßt wurde.

In wissenschaftlicher Beziehung hat ein Bromsubstitutionsprodukt der aromatischen Gruppe an und für sich in der Regel nur ein untergeordnetes Interesse und gewinnt es erst durch Vergleichung mit anderen ähnlichen Körpern. Dies ist der Grund, weshalb wir die noch nicht zum Abschluß gebrachte Untersuchung über das Eosin erst in einer in Vorbereitung begriffenen, ausführlichen Abhandlung niederzulegen Willens sind. Es wird den Chemikern durch diesen kleinen Aufschub

---

[1]) A. Baeyer, Ber. 4, 457, 555, 658. F. Grimm, Ber. 6, 506. A. Baeyer und H. Caro, Ber. 7, 968. E. Fischer, Ber. 7, 1211. Ausführlicher in dessen Inauguraldissertation. Selbstverlag des Verfassers. — [2]) Ber. 7, 1745. — [3]) Ber. 8, 62.

um so weniger etwas entgehen, als durch die mit großer Gründlichkeit ausgeführte Arbeit des Herrn E. Fischer die Konstitution des Fluoresceïns festgestellt und sein Verhalten in allgemeinen Umrissen geschildert worden ist. Herr Fischer, welcher übrigens schon vor einem Jahre das Eosin in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen — allerdings ohne etwas darüber zu veröffentlichen —, hat a. a. O. gezeigt, daß bei den Phtaleïnen des Resorcins und des Orcins Tetrasubstitutionsprodukte mit Vorliebe entstehen, z. B. das Tetranitrofluoresceïn und Tetranitroorcinphtaleïn, sowie das Tetrabromorcinphtaleïn. Letzterer Körper, ein Homologes des Eosins, ist auffallenderweise ebenso wie das Phtaleïn des Orcins ungefärbt.

Schließlich will ich einen Versuch mitteilen, der erlaubt, in wenigen Minuten die Abstammung des Eosins festzustellen, und der wegen der dabei auftretenden, überraschenden Farbenerscheinungen bemerkenswert ist. Schüttelt man nämlich Eosin mit Wasser und Natriumamalgam unter gelindem Erwärmen, so entfärbt sich die rote Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit, indem das Brom herausgenommen und das farblose Fluorescin, das Reduktionsprodukt des Fluoresceïns, gebildet wird. Verdünnt man nun mit Wasser und setzt einen Tropfen Chamäleonlösung hinzu, so wird die farblose Flüssigkeit im auffallenden Lichte undurchsichtig grün, weil das Fluorescin durch Oxydation sofort in Fluoresceïn übergeht.

---

86. Mit Heinrich Caro: Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.

Zweite Mitteilung[1]).

(Straßburg; Ber. 8, 152 [1875].)

VI. Chinizarin.

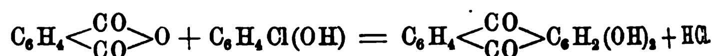
In der ersten Mitteilung haben wir angegeben, daß alle Substanzen, welche, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, in Hydrochinonsulfosäuren übergeführt werden, bei Zusatz von Phtalsäureanhydrid Chinizarin geben. Ebenso verhält sich das bei 218° siedende Chlorphenol. Behandelt man diesen Körper nach der Vorschrift, welche zur Bereitung des Phenolphtaleïns gegeben ist, mit Phtalsäure und Schwefelsäure, so tritt bei niedriger Temperatur keine Reaktion ein, erst bei 160° C findet eine Einwirkung statt unter Bildung eines farblosen, in Kalilauge unlöslichen Körpers, eines gechlorten Phtaleïnanhydrids, das an einem anderen Orte beschrieben werden soll.

Erhitzt man das Gemisch unter denselben Bedingungen, welche zur Bildung von Oxyanthrachinon aus Phenol erforderlich sind, auf etwa

---

[1]) Erste Mitteilung: Ber. 7, 968.

200°, so entsteht nicht etwa das entsprechende gechlorte Oxyanthrachinon, sondern Chinizarin, indem das Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + C_6H_4Cl(OH) = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2 + HCl$$

Diese Reaktion liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß das bei 218° siedende Chlorphenol dem Hydrochinon und nicht dem Resorcin entspricht, da das Chinizarin unzweifelhaft die Hydroxyle in der Hydrochinonstellung enthält.

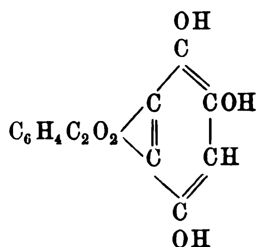
VII. Purpurin.

Nach der schönen Methode, welche de Lalande zur Überführung des Alizarins in Purpurin angewendet hat, läßt sich auch das Chinizarin in Purpurin verwandeln, indem man diesen Körper mit Braunstein und Schwefelsäure auf etwa 140° erhitzt. Der Verlauf ist ganz glatt.

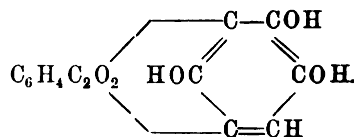
Für die Konstitution des Purpurins ist dieser Versuch entscheidend. Da nämlich die Hydroxyle des Chinizarins die Parastellung (1, 4) einnehmen, so kann das dritte, bei der Purpurinbildung hinzukommende Hydroxyl nur in einer einzigen Weise gestellt sein (1, 2, 4). Es stimmt dies vollständig mit der Bildung des Purpurins aus dem Alizarin überein. Das Alizarin ist, wie wir in der ersten Mitteilung nachgewiesen haben, ein Abkömmling des Brenzkatechins (1, 2), es bleiben daher für das Purpurin nach dieser Entstehungsweise nur die Stellungen (1, 2, 3) und (1, 2, 4) zur Auswahl übrig.

Was die relative Stellung der Hydroxyle zu der C_2O_2-Gruppe betrifft (vgl. die erste Mitteilung), so ist das Purpurin, je nachdem man sich die C_2O_2-Gruppe in der (1, 2)- oder (1, 3)-Stellung in das hydroxylierte Benzol eingefügt denkt, folgendermaßen zusammengesetzt:

Für den (1, 2)-Fall:



Für den (1, 3)-Fall:



Andere Möglichkeiten sind nach der gebräuchlichen Benzoltheorie nicht denkbar.

100. Über das Phtalin und das Phtalideïn des Phenols.

(München; Ber. 9, 1230 [1876].)

Die nach längerer Unterbrechung wieder aufgenommene Untersuchung des Phenolphtaleïns hat zu unerwarteten Resultaten geführt, welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleïne und die Anthrachinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe COCO zu werfen. Zu gleicher Zeit hat das Gebiet dadurch eine solche Ausdehnung gewonnen, daß der Abschluß der Untersuchung über die Phtaleïne wieder auf längere Zeit hinausgeschoben ist. Es mag hierdurch die vorläufige Natur dieser Mitteilung ihre Entschuldigung finden.

I. Gruppe des Phtaleïns.

Phtaleïn des Phenols.

Zur Darstellung wurde die ursprünglich gegebene Vorschrift im wesentlichen beibehalten. 10 Tle. Phenol, 5 Tle. Phtalsäureanhydrid und 4 Tle. konzentrierte Schwefelsäure werden 10 Stunden lang auf 120° erhitzt, die erhaltene Schmelze mit Wasser ausgekocht, und der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst. Der hierbei unlöslich bleibende Teil, welcher das Anhydrid des Phenolphtaleïns enthält, wird abfiltriert. Aus der Lösung wird das Phtaleïn durch Essigsäure gefällt, etwas Salzsäure zugefügt und der erhaltene Niederschlag in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt, wobei sich das Phtaleïn als körnig-kristallinisches Pulver von weißer, in der Regel etwas gelblicher Farbe abscheidet. Aus der wässerigen Mutterlauge, sowie aus Lösungen in überhitztem Wasser scheidet es sich in größeren Kristallen ab. Herr Groth hat die Güte gehabt, darüber folgende Mitteilungen zu machen: „Spießige Kristalle, welche den optischen Eigenschaften nach triklinisch sind.“ Winkelmessungen sind von Herrn Lehmann ausgeführt.

Rauchende Salpetersäure gibt in der Kälte ein Nitroprodukt, welches durch Zinn und Salzsäure in ein Amidophenolphtaleïn verwandelt werden kann. Das salzsaure Salz desselben stellt farblose Kristalle dar, welche sich in Natronlauge mit blauer Farbe lösen, und gibt, mit Schwefelsäure auf 160° erhitzt, ein Anthrachinonderivat, welches gewöhnliches Alizarin zu sein scheint.

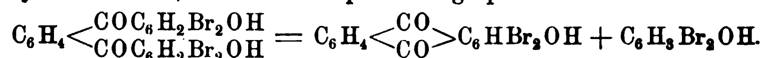
Tetrabromphenolphtaleïn.

Dies Substitutionsprodukt wird durch Zusammenbringen von Phenolphtaleïn mit überschüssigem Brom in der Kälte erhalten; besser folgendermaßen: 5 Tle. Phtaleïn werden in 20 Tln. siedendem Alkohol gelöst; zur heißen Lösung ein Gemisch von 10 Brom mit 10 Eisessig eingetragen. Der Körper kristallisiert in farblosen, kurzen Prismen; in

Alkohol und Eisessig schwer löslich; in Alkalien löst er sich mit violetter Farbe, welche bei Anwendung eines Überschusses von Alkali schnell verschwindet. Diese Erscheinung, welche auch das nicht bromierte Phtaleïn, aber in geringerem Grade zeigt, beruht vielleicht auf einer Wasseraufnahme seitens der CO-Gruppen. Die ebenso gefärbte ammoniakalische Lösung entfärbt sich nicht. Die Zusammensetzung ist: $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ (gefunden C 38,12, H 1,65, Br 50,02; berechnet C 37,80, H 1,60, Br 50,50). Schmelzpunkt 220 bis 230°.

Bibromoxyanthrachinon.

Tetrabromphenolphtaleïn, mit der 20fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 6 bis 8 Stunden auf 145 bis 150° erhitzt, gibt Bibromoxyanthrachinon, indem Bibromphenol abgespalten wird:



$$C_6H_4{<}^{COC_6H_2Br_2OH}_{COC_6H_2Br_2OH} = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6HBr_2OH + C_6H_3Br_2OH.$$

Aus der Schwefelsäure fällt Wasser einen grauen Niederschlag, der durch Umkristallisieren aus Alkohol in rötlichgelbe Nadeln verwandelt wird. Die Zusammensetzung ist $C_{14}H_6Br_2O_3$, gefunden C 44,17, H 1,60; berechnet C 44,00, H 1,60. Der Körper schmilzt bei 207 bis 208°, ist in Alkohol ziemlich schwer löslich mit rötlichgelber Farbe ohne Fluorescenz; wird von Alkalien mit hellrotbrauner Farbe gelöst, Chlorbaryum gibt damit einen rotbraunen Niederschlag. Bei starkem Erhitzen zersetzt er sich zum Teil unter Bildung eines gelben Sublimats.

Die Acetylverbindung kristallisiert in goldgelben Nadeln, welche bei 189 bis 190° schmelzen und ohne Zersetzung sublimieren.

Alizarin aus Bibromoxyanthrachinon.

Beim Schmelzen mit Ätznatron bei einer Temperatur von 200° färbt sich das Bibromoxyanthrachinon violett. Nachdem die Temperatur 2 bis 3 Stunden auf dieser Höhe erhalten war, wurde die Schmelze in Wasser gelöst und der durch Säurezusatz erhaltene gelbbraune Niederschlag mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Auf diese Weise wurden gelbe Nadeln erhalten, die sich bei der Untersuchung als identisch mit der Acetylverbindung des gewöhnlichen Alizarins erwiesen. Der Körper ist bromfrei, hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_6$; gefunden C 66,50, H 3,70; berechnet C 66,66, H 3,70. Der Schmelzpunkt wurde zwischen 182 bis 184° gefunden, während die aus Alizarin dargestellte Acetylverbindung bei 179 bis 183° schmilzt. Die Entstehung von Alizarin aus Bibromoxyanthrachinon ist wohl so zu erklären, daß zuerst gebildetes Bromalizarin das Brom gegen Wasserstoff austauscht.

Tetrabromphenolphtaleïn gibt, mit wässerigem Ammoniak 6 Stunden auf 160° erhitzt, einen schön kristallisierenden, stickstoffhaltigen Körper (gefunden C 38,60, H 2,05, N 3,52), der eine schwache Säure ist und mit salpetriger Säure eine sehr schön kristallisierende Substanz liefert. Das

bei der Darstellung des ersteren erhaltene Bibromphenol sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur in schmalen Blättchen, welche bei 55 bis 56° schmelzen.

Hydrat des Phenolphtaleïns.

Schmilzt man Phenolphtaleïn mit Natronhydrat, so bildet sich das Phtalin, welches auch bei starker Hitze nicht zersetzt wird; schmilzt man dagegen das Phtaleïn mit der dreifachen Menge Kalihydrat 24 Stunden lang bei 190°, so erhält man eine neue Substanz, die aus Wasser in langen Nadeln kristallisiert und die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4 + 2\,H_2O$ besitzt (gefunden C 67,35, H 5,1; berechnet C 67,8, H 5,1). Bisweilen wurden auch kleine, körnige Kristalle erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$ haben (gefunden C 71,8, H 4,9; berechnet C 71,4, H 4,8). Die Ausbeute war nicht bedeutend; die Substanz bedarf noch weiterer Untersuchung.

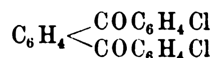
Biacetylphenolphtaleïn.

Beim Kochen des Phtaleïns mit Essigsäureanhydrid bildet sich die Acetylverbindung mit Leichtigkeit; durch Umkristallisieren aus Holzgeist wird sie in farblosen Kristallen erhalten, die bei 143° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$ haben (gefunden C 71,5. H 4,4; berechnet C 71,6, H 4,5).

Die Kristalle bestehen aus tafelförmigen Kombinationen der Basis mit einer tetragonalen Pyramide und sind nach Herrn Bodewig zirkularpolarisierend.

Chlorid des Phenolphtaleïns.

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 bei 125°, kristallisiert aus Eisessig oder Alkohol in prachtvoll seideglänzenden Blättchen, welche bei 155 bis 156° schmelzen. Zusammensetzung:



$$C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_4Cl\\COC_6H_4Cl\end{matrix}$$

Gefunden C 67,7, H 3,3; berechnet C 67,6, H 3,38. Der Körper ist sehr beständig, sublimiert unverändert, wird von HJ reduziert; bei Anwendung einer Säure von 127° Siedepunkt entsteht bei 200° ein Reduktionsprodukt, welches zwei Wasserstoffatome mehr enthält. Rauchende Jodwasserstoffsäure gibt bei 160° eine unzersetzt destillierbare, schmierige Substanz, die nach einiger Zeit zu kristallisieren anfing und vielleicht das dem Phtaleïn zugrundeliegende Dibenzylbenzol ist.

Phtalin des Phenols.

Die alkoholische Lösung des Phtaleïns wird von Zinkstaub sehr leicht entfärbt; man kocht einige Minuten, versetzt die Masse, ohne abzufiltrieren, mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert, wäscht den Rück-

stand aus, erschöpft ihn noch feucht mit heißem Alkohol und setzt Wasser bis zur Trübung hinzu; nach einigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit weißen, aus kleinen, konzentrisch gruppierten Nadeln bestehenden Kristallen von der Zusammensetzung: (im Vakuum getrocknet) gefunden C 74,46, H 5,32; berechnet für $C_{20}H_{16}O_4$ C 75,00, H 5,00; für $C_{20}H_{18}O_4$ C 74,5, H 5,5. Wie man sieht, liegen die gefundenen Zahlen in der Mitte, indessen wird es aus der weiter unten mitgeteilten Beobachtung wahrscheinlich, daß die erstere Formel richtig ist, und daß das Phtalin durch Addition von zwei Wasserstoffatomen entsteht. Das Phtalin löst sich in Kali farblos, die Lösung wird durch rotes Blutlaugensalz intensiv rot gefärbt, indem Phtaleïn zurückgebildet wird.

Biacetylphenolphtalin.

Phtalin, mit Essigsäureanhydrid gekocht, gibt eine farblose Acetylverbindung, die aber schwer rein zu erhalten ist, weil sich dabei leicht Phtalidin bildet; sie gab bei der Analyse: C 70,70, H 5,04, während die Formel $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$ verlangt C 71,30, H 4,95.

Tetrabromphenolphtalin.

Dieser Körper kann entweder durch Reduktion des Tetrabromphtaleïns mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung, oder durch Bromierung des Phtalins mit einem Überschuß von Brom in Alkohol oder Eisessig dargestellt werden. Bei der Reduktion des gebromten Phtaleïns wird zugleich immer etwas Brom entzogen; es ist daher letzterer Weg vorzuziehen. Es kristallisiert leicht, schmilzt bei 140° und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}Br_4O_4$ (gefunden C 38,00, H 1,80; berechnet C 38,10, H 1,80). Diese Substanz enthält unzweifelhaft nur 2 At. Wasserstoff mehr als das Phtaleïn; ob das ursprüngliche Phtalin noch 2 weitere enthält, welche durch die Einwirkung des Broms entfernt wurden, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Das gebromte Phtalin löst sich farblos in Alkalien.

Biacetyltetrabromphenolphtalin.

Kristallisiert aus Eisessig, schmilzt bei 165 bis 166°.

II. Gruppe des Phtalideïns.

Phenolphtalidin.

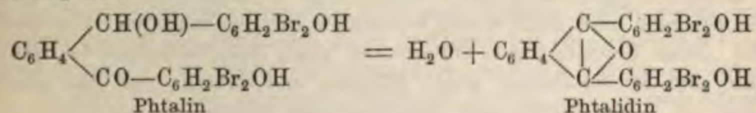
Durch konzentrierte Schwefelsäure erleidet das Phtalin schon in der Kälte eine Umwandlung, welche im höchsten Grade bemerkenswert ist, weil der dadurch erzeugte Körper den Ausgangspunkt zu einer neuen, noch ausgedehnteren Gruppe bildet. Der Mittelpunkt derselben ist das Phtalideïn, welches seinen Namen wegen der Isomerie mit dem Phtaleïn erhalten hat. Übergießt man Phtalin mit konzentrierter Schwefelsäure,

so löst es sich mit rotgelber Farbe auf, Wasser fällt daraus das Phtalidin als amorphen, gelblichgrünen Niederschlag, der von Äther leicht mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz aufgenommen wird. Zur Analyse eignet sich die Substanz nicht, weil sie nicht kristallisierbar ist und sich an der Luft sehr leicht oxydiert. Dagegen ist das weiter unten beschriebene Tetrabromsubstitutionsprodukt ein sehr schöner und beständiger Körper, und man kann aus seiner Zusammensetzung schließen, daß das Phtalidin die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_3$ besitzt, also durch Wasserabspaltung aus dem Phtalin entstanden ist, wofür auch der Umstand spricht, daß es durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser auf 175° wieder in Phtalin übergeführt wird. In Alkalien löst sich das Phtalidin bei Abschluß der Luft unverändert.

Tetrabromphenolphtalidin.

Das gebromte Phtalin löst sich mit grüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, Wasser fällt daraus das Phtalidin als gelben Niederschlag, der, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Nadeln liefert; die Ausbeute ist quantitativ. Das Bromphtalidin ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Äther und Aceton leicht; von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{10}Br_4O_3$ (gefunden I. C 38,8, H 1,8; II. C 38,8, H 1,8; berechnet C 38,83, H 1,62).

Was die Konstitution des Phtalidins betrifft, so liegt die Annahme am nächsten, daß das bei der Bildung abgespaltene Wasser der reduzierten COCO-Gruppe entnommen wird, wodurch die beiden vorher getrennten C-Atome in Verbindung treten, und zwar nur noch mit einem Sauerstoff beladen. Folgende Formeln drücken vielleicht den Vorgang richtig aus:



Phenolphtalideïn.

Läßt man das mit Wasser gefällte Phtalidin kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr rotgelb, sondern violett, obgleich es dem äußeren Ansehen nach nicht verändert ist. Es beruht diese Erscheinung auf einer Oxydation, indem das Phtalidin in das Phtalideïn übergeht. Zur Darstellung des letzteren kann man verschiedene Wege einschlagen und die Oxydation entweder in saurer oder alkalischer Lösung vornehmen. So entsteht es beim Eintragen von Braunstein in die Lösung des Phtalidins in der Kälte und andererseits beim Zusatz von rotem Blutlaugensalz oder übermangansaurem Kali zu der alkalischen Lösung. Zur Darstellung eignet sich die Oxydation mit mangansaurem Kali am besten, welches

das Phtalideïn nicht wie das übermangansaure angreift. Man löst das aus 20 Tln. Phtalin gewonnene Phtalidin in verdünnter Natronlauge, setzt dazu eine Lösung von 24 Tln. mangansaurem Kali (durch Behandlung einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali mit einer Spur Alkohol dargestellt), läßt eine halbe Stunde stehen, entfernt die überschüssige Mangansäure durch Alkohol und fällt aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure das Phtalideïn. Der Niederschlag wird zuerst aus Eisessig, dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Aus Eisessig kristallisiert das Phtalideïn nach einer gütigen Mitteilung des Herrn Groth in dünnen, tafelförmigen Kristallen des monosymmetrischen Systems: $a : b : c = 0{,}464 : 1 : 0{,}498$, $\beta = 69^1/_2$, nur angenäherte Messungen möglich. Aus verdünntem Alkohol in kleinen, dünnen Blättchen. Die reine Substanz ist farblos, schmilzt bei 212° und besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4$ (gefunden I. aus Eisessig C 75,33, H 4,48; II. desgl. C 75,56, H 4,43; III. aus Alkohol C 75,26, H 4,24; berechnet C 75,47, H 4,40).

In Kalilauge ist das Phtalideïn mit gelber Farbe löslich und wird durch Säuren in farblosen, amorphen Flocken gefällt, genau wie das Phtaleïn. In Chlorkalklösung löst es sich mit roter Farbe, die sofort in Gelb übergeht. Sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren ist in optischer Beziehung dem des Phtaleïns gerade entgegengesetzt. Das Phtaleïn löst sich in Alkalien violett, in konzentrierter Schwefelsäure rötlichgelb, das Phtalideïn in Alkalien gelb, in konzentrierter Schwefelsäure intensiv violett. Die geringste Spur davon genügt, um eine große Menge von Schwefelsäure intensiv zu färben, und diese Lösung zeigt bei der Betrachtung durch den Spektralapparat eines der schönsten Absorptionsspektren: drei sehr scharf abgegrenzte schwarze Streifen in der Mitte des Spektrums; das Phtaleïn zeigt in alkalischer Lösung nur einen scharfen, aber nicht scharf begrenzten Streifen zwischen Grün und Gelb. Diese Erscheinungen entsprechen ganz dem Verhalten des Rosanilins und der Rosolsäure gegen Alkalien und Säuren, nur daß man es hier in beiden Fällen mit stickstofffreien Substanzen zu tun hat. Gegen schmelzende Alkalien ist das Phtalideïn sehr beständig; durch Natronlauge und Zinkstaub wird es in Phtalidin übergeführt; konzentrierte Schwefelsäure zersetzt es bei starkem Erhitzen.

Biacetylphenolphtalideïn.

Man erhält die Verbindung durch Kochen des Phtaleïns mit Essigsäureanhydrid; sie kristallisiert in kleinen Prismen, die nach einer gütigen Mitteilung des Herrn Groth nur approximativ meßbar waren und dem monosymmetrischen Kristallsystem angehören: $a : b : c = 2{,}7852 : 1 : 1{,}4403$, $\beta = 77^0\ 2'$.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109°. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$ (gefunden C 71,4, H 4,46; berechnet C 71,6 H 4,48).

Durch Kochen mit Kali geht es in Phtalideïn über, ebenso gibt konzentrierte Schwefelsäure die Reaktion des letzteren.

Chlorid des Phenolphtalideïns.

Durch Erhitzen von Phtalideïn mit PCl_5 auf 120 bis 125° erhält man diesen Körper, der aus Alkohol in seideglänzenden, asbestartig zusammengewachsenen Nadeln kristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{12}O_2Cl_2$ (gefunden C 67,4, H 3,6, Cl 20,0; berechnet C 67,6, H 3,4, Cl 20,0). Der Körper ist sehr beständig, wird, mit Kali gekocht, nicht angegriffen und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die Phtalideïnreaktion, was insofern von Interesse ist, als es beweist, daß die durch Chlor verdrängten Phenolhydroxylgruppen nicht der Grund der violetten Färbung sind.

Tetrabromphenolphtalideïn.

Dies Substitutionsprodukt läßt sich sowohl durch direktes Bromieren des Phtalideïns, als auch durch Oxydation des Tetrabromphtalidins erhalten; auf beiden Wegen erhält man denselben Körper. Das Phtalideïn wird in heißer, alkoholischer Lösung bromiert, das gebromte Phtalidin in derselben Weise mit mangansaurem Kali oxydiert, wie es oben beim Phtalideïn beschrieben ist. Nach beiden Methoden erhält man eine quantitative Ausbeute. Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in farblosen, undurchsichtigen Kristallen, die über 280° schmelzen; in Alkalien löst sie sich mit hellgelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, welche ein ähnliches Absorptionsspektrum zeigt wie das Phtalideïn. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erleidet sie dieselbe Zersetzung wie das Tetrabromphtaleïn, indem dabei ein Körper entsteht, der zwar noch nicht analysiert ist, aber in seinem Verhalten durchaus dem Bibromoxyanthrachinon aus dem gebromten Phtaleïn entspricht. Das gebromte Phtalideïn wurde mit Schwefelsäure 4 Stunden lang auf 140° erhitzt und der durch Wasser erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen gelben Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 214°, während das andere Bibromoxyanthrachinon bei 208° schmilzt. Als aber die Acetylverbindung daraus bereitet wurde, welche in gelben Nadeln kristallisiert, stellte sich vollständige Übereinstimmung im Schmelzpunkt (189 bis 190°) ein. Mit Kali geschmolzen, gibt das Oxychinon einen in Alkalien violett löslichen Körper, der aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Biacetyltetrabromphtalideïn.

Beim Kochen des gebromten Phtalideïns mit Essigsäureanhydrid entsteht diese Acetylverbindung, welche, aus Aceton umkristallisiert,

den Schmelzpunkt 182 bis 183° zeigt und die Zusammensetzung $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$ besitzt.

Gefunden C 40,21, H 2,11; berechnet C 40,11, H 1,95.

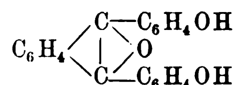
Der Körper ist in Alkohol schwer, in warmem Eisessig und Aceton leichter, in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Die durch Oxydation des gebromten Phtalidins und die durch direkte Bromierung des Phtalideïns erhaltenen, gebromten Phtalideïne geben dieselbe Acetylverbindung mit vollständig übereinstimmendem Schmelzpunkt.

Verbindungen des Phtalideïns mit Phenolen.

Bringt man zu der violetten Lösung des Phtalideïns in konzentrierter Schwefelsäure irgend ein Phenol hinzu, so geht die Farbe in Blutrot über; Wasser fällt daraus rote, amorphe Niederschläge. Die Verbindung mit Phenol ist ein ziegelrotes, amorphes Pulver, welches bis jetzt nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. In Alkalien ist es mit intensiv violetter Farbe löslich und wird durch Säuren als gelbroter Niederschlag wieder gefällt; der Körper besitzt hiernach Ähnlichkeit mit der Rosolsäure. In alkoholischer Lösung mit Brom behandelt, gibt er ein kristallisierendes Substitutionsprodukt, welches sich in Alkalien mit blauer Farbe löst. Ebenso verbindet sich das Tetrabromphtalideïn mit Phenol. Auch das Chlorid des Phtalideïns zeigt diese Reaktion, woraus sich ergibt, daß die Hydroxylgruppen der Phenole im Phtalideïn bei der Verbindung mit Phenol nicht beteiligt sind. Das Phtalideïn ist überhaupt ein äußerst reaktionsfähiger Körper und wirkt auf verschiedene Gruppen ein, unter anderen auf Ammoniak. Bei dreistündigem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 160 bis 200° wird eine kristallisierte Verbindung erhalten, die in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Die Phenolverbindung des Phtalideïns gibt damit bei 150 bis 160° einen kristallisierten Körper, der sich in Alkalien farblos, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

Konstitution des Phtalideïns.

Das Verhalten des Phtalideïns gegen Essigsäureanhydrid und gegen PCl_5 beweist, daß die Phenole in demselben in ähnlicher Weise gebunden sind wie im Phtaleïn, der Unterschied der beiden Substanzen kann daher nur in einer verschiedenen Lagerung der aus dem Phtalsäurerest stammenden CO.CO-Gruppe gesucht werden. Das Phtalideïn entsteht durch Oxydation des Phtalidins, für welches oben die Formel



angenommen wurde. Ist dieselbe richtig, so sind für die Konstitution des Phtalideïns, wenn man nicht weitgehende Umlagerungen annehmen will, folgende zwei Formeln möglich:



In dem ersteren Falle würde sich das Phtalideïn von dem isomeren Phtaleïn dadurch unterscheiden, daß die Sauerstoffatome im Phtaleïn an je einem, im Phtalideïn an je zwei Kohlenstoffatomen des CO-Paares sitzen; in dem zweiten Falle ist das Vorhandensein einer Chinongruppe anzunehmen. Eine Entscheidung über die Natur dieser Gruppe, welche in so vielfachen und merkwürdigen Beziehungen zu dem Alizarin, der Rosolsäure und dem Rosanilin steht, kann im Augenblick noch nicht gegeben werden, indessen ist zu hoffen, daß die Lösung der Frage nicht mehr fern ist. Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes bleibt vorbehalten.

Schließlich sage ich den Herren Burkhardt und Schraube, welche mich bei dieser Untersuchung aufs eifrigste unterstützt haben, meinen besten Dank.

---

101. Über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen.

Erste Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. **183**, 1 [1876].)

Die Untersuchung über die Einwirkung der Phtalsäure auf die Phenole, welche ich im Jahre 1871 begonnen habe[1]), hat durch verschiedene Umstände so viele Unterbrechungen erfahren, daß ich erst jetzt imstande bin, ausführliche Mitteilungen darüber zu veröffentlichen. Bei der Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes, welches zahllose Verbindungen, darunter nicht weniger als drei Klassen wirklicher Farbstoffe in sich schließt, habe ich mich der nachdrücklichsten Unterstützung seitens jüngerer Fachgenossen in meinem Laboratorium zu erfreuen gehabt, deren Namen in den betreffenden Kapiteln Erwähnung finden sollen. Vor allem muß ich aber an dieser Stelle meines verehrten Freundes Heinrich Caro in Mannheim gedenken, welcher durch die Entdeckung der färbenden Eigenschaften des Tetrabromfluoresceïns und die fabrikmäßige Darstellung desselben nicht nur die Industrie mit einem schönen Farbstoff beschenkt, sondern auch der wissenschaftlichen Untersuchung einen neuen Anstoß gegeben hat.

Erstes Kapitel: **Das Fluoresceïn.**

Geschichtliches. — Das Fluoresceïn ist im Jahre 1871 von mir entdeckt und beschrieben[2]) worden. Die prachtvolle Fluorescenz seiner

---

[1]) Ber. **4**, 457, 555, 658. — [2]) Ber. **4**, 558, 662.

alkalischen Lösung, sowie seine Eigenschaften als gelber Farbstoff zogen zwar gleich die Aufmerksamkeit auf sich, indessen verstrichen infolge meiner Übersiedelung nach Straßburg zwei Jahre, ohne daß ich dazu kam, den Körper einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Im Herbst 1873 traf ich mit Herrn Caro das Übereinkommen, das Fluorescein in bezug auf seine Verwendung als Farbstoff gemeinschaftlich weiter zu untersuchen; ich teilte ihm infolgedessen eine Probe davon mit. Nach wenigen Tagen benachrichtigte er mich, er habe in dem gebromten Derivat einen schönen Rosafarbstoff gefunden und hoffe, daß derselbe in der Technik Eingang finden würde. Ich veranlaßte darauf Herrn Emil Fischer, welcher damals seine mit so schönen Erfolgen geschmückte wissenschaftliche Laufbahn begann, das Fluorescein einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Herr Fischer hat die Resultate seiner Arbeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1211, ausführlicher in seiner Inauguraldissertation (Straßburg 1874) niedergelegt. Von ihm rührt die Untersuchung des Diacetyl- und Dibenzoylfluoresceïns, des Chlorids und seines Reduktionsproduktes und der Schwefelsäureverbindung, sowie endlich des Orcinphtaleïns her.

Währenddessen verfolgte Herr Caro die Aufgabe, welche er sich gestellt, mit unermüdlichem Eifer; er beseitigte die Schwierigkeiten, welche die fabrikmäßige Darstellung der Rohmaterialien bot, fand in der Bereitung des Kaliumsalzes des Tetrabromfluoresceïns eine zweckmäßige Reinigungsmethode und zugleich eine passende Form für die Verwendung und setzte so die Badische Anilin- und Sodafabrik schon im Sommer 1874 in den Stand, dieses Salz unter dem Namen Eosin in den Handel zu bringen. Wegen des ungenügenden Patentschutzes in Deutschland wurde beschlossen, die Natur des Farbstoffes geheim zu halten und es wurde deshalb auch von meiner Seite nichts über die Bromderivate publiziert. Da tauchte am 11. Dezember 1874 in der Korrespondenz des Herrn Gnehm für die Berliner Berichte die Bemerkung auf, das Eosin sei wahrscheinlich mit meinen Phtalsäurefarbstoffen verwandt und am 25. Januar 1875 erschien endlich eine Notiz des Herrn A. W. Hofmann[1]), welche das nahe ein Jahr lang bewahrte Geheimnis der Öffentlichkeit überlieferte.

Ich habe mich nun bemüht, die ausführliche Untersuchung des Fluoresceïns so schnell, wie es eine nochmalige Übersiedelung erlaubte, fortzusetzen, wobei mich der Assistent am hiesigen Laboratorium, Herr Dr. C. Schraube, in der aufopferndsten Weise unterstützt hat. Von demselben sind alle oben nicht namhaft gemachten Abschnitte bearbeitet.

Von besonderem Werte war mir dabei die Mitteilung der bei der Fabrikation des Eosins gemachten wissenschaftlichen Beobachtungen.

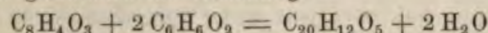
---

[1]) Ber. 8, 66, vgl. meine Erwiderung daselbst 8, 146.

welche ich der Liberalität der Badischen Anilin- und Sodafabrik, sowie der Güte des Herrn Caro verdanke.

Darstellung des Fluoresceïns.

Zur Darstellung des Fluoresceïns erhitzt man ein Gemenge von 5 Tln. Phtalsäureanhydrid und 7 Tln. Resorcin im Ölbade auf 195 bis 200°. Nach einiger Zeit fängt die Masse an, durch Entweichen von Wasserdämpfen aufzuschäumen und schließlich wird sie fest, was bei kleineren Mengen nach zwei bis drei, bei größeren nach sechs bis acht Stunden eintritt. Wenn das angewendete Resorcin rein ist, findet die Reaktion ganz glatt nach der Gleichung



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2\,H_2O$$

statt und es können beliebig große Mengen in Arbeit genommen werden, während unreines Resorcin oft große Mengen harziger Nebenprodukte liefert. Die Reaktion ist beendet, wenn die Masse trocken geworden ist, man zerkleinert sie nun und kocht sie mit Wasser aus.

Das so gewonnene rohe Fluoresceïn wird darauf mit Alkohol gewaschen, welcher harzige, von den Verunreinigungen des Resorcins herrührende Nebenprodukte, aber auch einen Teil des Fluoresceïns auflöst, während der größte Teil des letzteren als rotes Pulver zurückbleibt. Das in Alkohol leicht lösliche Fluoresceïn ist, wie es scheint, von dem schwer löslichen verschieden, möglicherweise damit isomer, indessen fehlt noch die genauere Untersuchung. Zum Umkristallisieren des Fluoresceïns löst man es in verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahiert mit Äther, welcher das hydratische Fluoresceïn mit größter Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Äther abdestilliert, worauf sich das Fluoresceïn in dunkelroten Kristallkörnern und Krusten abscheidet.

Eine andere Methode zur Reinigung besteht darin, daß man Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge kocht, wobei die Verunreinigungen durch das Fluoresceïn größtenteils ausgefällt werden. Ist das Fluoresceïn sehr verunreinigt, so kann man auch die Lösung in Natronlauge mit Chlorcalcium versetzen, den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag abfiltrieren, darauf den Kalk durch phosphorsaures Natron fällen, nochmals von dem braun gefärbten phosphorsauren Kalk abfiltrieren und endlich das Fluoresceïn aus der Flüssigkeit vermittelst einer Säure abscheiden.

Eigenschaften des Fluoresceïns.

Das Fluoresceïn wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als gelber, aus amorphen Flocken bestehender Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen, beim Trocknen, oder auch schon beim Stehen unter der Flüssigkeit sich in ein gelbrotes, fein kristallinisches Pulver verwandelt.

In dieser Form besitzt das Fluoresceïn nach einer gleich nach der Entdeckung angestellten Analyse[1]) die Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{12}O_5 + H_2O.$$

Die Formel $C_{20}H_{14}O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	68,6	68,5
H	4,0	4,2

Aus Alkohol umkristallisiert, gab es damals Zahlen, welche mit der Formel $C_{20}H_{12}O_5$ übereinstimmten. E. Fischer hat das Fluoresceïn zur vollständigen Reinigung in die Acetylverbindung verwandelt, diese aus Alkohol umkristallisiert und durch alkoholische Kalilauge zersetzt. Das so gewonnene, aus Alkohol umkristallisierte Produkt gab, bei 130° getrocknet, folgende Zahlen, welche mit den früher gefundenen vollständig übereinstimmen:

[illegible] g gaben [illegible] CO_2 und [illegible] H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_5$	Gefunden
C	[illegible]	[illegible]
H	[illegible]	[illegible]

Das gefällte Fluoresceïn bildet im trockenen Zustande ein gelbrotes, das aus Alkohol umkristallisierte ein feinkörniges Pulver. Es ist weder flüchtig noch ohne Zersetzung schmelzbar. Beim Erhitzen bleibt es bis etwa [illegible] unverändert, fängt über [illegible] an, sich stark zu bräunen und zersetzt sich schließlich vollständig unter Entweichen von Wasser und einer geringen Menge brauner, aromatisch riechender Dämpfe, während der größte Teil als glänzende Kohle zurückbleibt. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht löslich, in heißem sehr wenig und zwar mit gelber Farbe. [illegible] in gelben Flocken [illegible] Das [illegible] Lösungsmitteln [illegible] schwer und wird [illegible] aufgenommen. [illegible] und [illegible] während [illegible] rotgelbe grün[illegible] [illegible] Lösungen erhalten. [illegible] Chloroform [illegible] zeigen schöne [illegible] Färbung ganz [illegible] grüne [illegible] Verwandtschaft.

[illegible]

Salze des Fluoresceïns.

Das Fluoresceïn ist eine sehr schwache Säure und gibt nicht gut charakterisierte Salze, keines konnte kristallisiert erhalten werden.

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen das Fluoresceïn mit Leichtigkeit. Die Lösung ist im konzentrierten Zustande dunkelrot ohne Fluorescenz, beim Verdünnen wird sie im durchfallenden Lichte gelbrot und zuletzt gelb und zeigt dabei eine prachtvolle, gelbgrüne Fluorescenz, welche sehr viel Ähnlichkeit mit der Fluorescenzfarbe des Uranglases hat und von Hagenbach[1]) ausführlicher beschrieben worden ist. Es gewährt einen herrlichen Anblick, wenn man die Lösung in ein großes, mit Wasser gefülltes Gefäß tropfenweise eingießt und dabei von oben hineinsieht. Die Fluorescenz erhält sich übrigens noch bei sehr starker Verdünnung, wenn die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte schon längst farblos geworden ist und erteilt dem Wasser einen grünlichen Schimmer, der an die Färbung einiger Alpenseen erinnert. Die konzentrierte Lösung läßt nur rotes und gelbes Licht hindurch, die verdünnte zeigt im Absorptionsspektrum des durchfallenden Lichtes einen starken, breiten Streifen im Grün. Auf Zusatz einer Säure wird die hinreichend stark verdünnte, aber noch rötlichgelbe Lösung rein gelb, ohne einen Niederschlag zu geben, zeigt nur noch sehr schwache, gelbgrüne Fluorescenz und keine besondere Erscheinung im Absorptionsspektrum.

Alkoholisches Ammoniak fällt aus der ätherischen Lösung des Fluoresceïns ein Ammoniaksalz in rotgelben Flocken, die kristallinisch zu werden scheinen und beim schrägen Hindurchsehen von unten violett erscheinen, ähnlich wie gefällte Rosolsäure. Diese Verbindung ist aber so locker, daß das Ammoniak schon an der Luft und beim Kochen mit Wasser entweicht. In Alkohol sind die Alkalisalze des Fluoresceïns mit ähnlichen Erscheinungen wie in Wasser löslich.

Kalk und Barytwasser lösen das Fluoresceïn mit rotgelber Farbe, auch Magnesiumsalze fällen die alkalische Lösung desselben nicht. Bemerkenswert ist die äußerst geringe Verwandtschaft zur Tonerde. Bringt man eine mit Fluoresceïn gesättigte alkalische Lösung zu Alaunlösung, so bildet sich ein rotgelber Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Alaun rein gelb wird und aus unverbundenem Fluoresceïn besteht, wie man leicht durch Ausschütteln mit Äther zeigen kann. Die wahrscheinlich zuerst gebildete Verbindung mit Tonerde wird also schon durch Alaun wieder zersetzt. Die Salze der schweren Metalle geben mit einer alkalischen Fluoresceïnlösung gelbrote Niederschläge, die zum Teil sich ähnlich wie die Tonerdeverbindung verhalten, zum Teil beständiger sind. Zu den letzteren gehört das Bleisalz, ein gelbroter Niederschlag, der aber auch schon durch Essigsäure zersetzt wird. Ganz

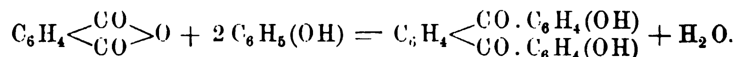
[1]) Pogg. Ann. **146**, 39.

ähnlich, nur ein wenig mehr rot, sieht das Silbersalz aus. Das Fluoresceïn verhält sich also in bezug auf Salzbildung wie ein Phenol.

Die Farbenerscheinungen, welche die alkalische Lösung des Fluoresceïns zeigt, gestatten, die geringsten Spuren von Resorcin auch bei Gegenwart anderer Phenole mit Sicherheit nachzuweisen. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Probe mit einem Überschuß von Phtalsäureanhydrid in einem Reagensrohr einige Minuten bis nahe zum Kochen des Phtalsäureanhydrids. Von den Phenolen, die sich vom Benzol und seinen Homologen ableiten, geben unter diesen Umständen nur Resorcin, Pyrogallussäure und Phloroglucin Veranlassung zur Entstehung von gefärbten Verbindungen. Bleibt die Masse daher nahezu farblos, so sind diese drei Substanzen ausgeschlossen, färbt sie sich gelbrot, so können sie zugegen sein. Löst man nun die Schmelze in verdünnter Natronlauge, so zeigt sich bei der geringsten Spur von Resorcin eine grüne Fluorescenz, während Pyrogallussäure eine blaue und Phloroglucin eine rote Lösung ohne die geringste Fluorescenzerscheinung geben. Sollte bei Gegenwart von viel Pyrogallussäure die dunkle Farbe der Lösung störend sein, so kann man diesem Übelstande durch vorsichtigen Zusatz von Chamäleonlösung abhelfen, welche Galleïn sofort, Fluoresceïn aber nur sehr langsam zerstört.

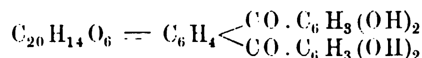
Konstitution des Fluoresceïns.

Wenn Phtalsäureanhydrid auf Phenol einwirkt, findet eine Wasserabspaltung zwischen dem Anhydridsauerstoff und je einem Benzolwasserstoff zweier Moleküle Phenol statt, während die beiden CO-Gruppen mit der freigewordenen Affinität an die Stelle der Wasserstoffatome treten, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>O + 2\,C_6H_5(OH) = C_6H_4<{}^{CO\,.\,C_6H_4(OH)}_{CO\,.\,C_6H_4(OH)} + H_2O.$$

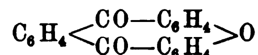
Das Verhalten des Phenolphtaleïns läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht aufkommen und ebensowenig ist irgend ein Grund vorhanden, welcher dafür spräche, daß die Phtalsäure bei der Einwirkung auf die komplizierteren Phenole anders in dieselben eingreift. Konstruiert man sich nun nach diesem Schema das Phtaleïn des Resorcins, so gelangt man zu der Formel:



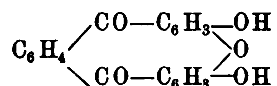
$$C_{20}H_{14}O_6 = C_6H_4<{}^{CO\,.\,C_6H_3(OH)_2}_{CO\,.\,C_6H_3(OH)_2}$$

Es ist dies zwar die empirische Zusammensetzung des hydratischen Fluoresceïns, indessen ist aus den Eigenschaften desselben, welche durchaus mit denen des trockenen übereinstimmen, ersichtlich, daß darin ein Molekül Wasser nur ganz locker, ähnlich wie Kristallwasser, gebunden ist, und daß dem Fluoresceïn die Formel $C_{20}H_{12}O_5$ zukommt. Dieser Körper ist daher nicht das wahre Phtaleïn des Resorcins, sondern gehört

in die Gruppe der Phtaleïnanhydride, deren einfachster Repräsentant das Phenolphtaleïnanhydrid ist, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phtaleïns erhalten wird. Da nun kein Zweifel darüber herrschen kann, daß dieses Anhydrid die Formel



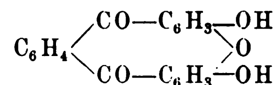
besitzt, so ist man genötigt, die Zusammensetzung des Fluoresceïns durch die Formel



auszudrücken. Die Leichtigkeit, mit der die Anhydridbildung zwischen zwei Molekülen eines phenolartigen Körpers stattfindet, ist übrigens nicht auffallend, da dieselbe Erscheinung bei allen Phtaleïnen zu beobachten ist, ja einige derselben, wie z. B. die der Parasubstitutionsprodukte der einfachen Phenole, überhaupt nur in der Anhydridform bekannt sind. Der so aus synthetischen Vorgängen gezogene Schluß wird durch die im folgenden niedergelegte Untersuchung des Fluoresceïns in allen Stücken bestätigt; nur eins ist dabei auffallend, daß nämlich das Verhalten dieses Körpers so sehr von dem der Phtaleïne des Hydrochinons und des Orcins abweicht, für welche man auf dem eben eingeschlagenen Wege genau zu der nämlichen Formel gelangt.

Sollen nun die enormen Unterschiede in den Eigenschaften dieser Körper einzig und allein auf Rechnung der verschiedenen Stellung geschrieben werden, welche die Hydroxylgruppen untereinander und in Beziehung auf die CO-Gruppen einnehmen? Die Beantwortung dieser Frage wird wahrscheinlich durch die wieder aufgenommene Untersuchung des Phenolphtaleïns in nächster Zeit ermöglicht werden, da durch dieselbe neues Licht auf die Rolle, welche die CO-Gruppen spielen, geworfen wird; in der vorliegenden Abhandlung wird dieser Punkt aber nicht zur Erörterung kommen.

Betrachtet man nun die Formel:



genauer, so kann man darin drei Zonen unterscheiden, nämlich den Benzolkern der Phtalsäure, die CO-Gruppen und endlich die beiden Resorcinreste. Das Benzol der Phtalsäure führt im Fluoresceïn ein sehr verstecktes Dasein, in allen beschriebenen Reaktionen kommt es nicht zur Wirkung. Die CO-Gruppen spielen ebenfalls, wenigstens in den bis jetzt studierten Erscheinungen, eine untergeordnete Rolle, vermutlich weil sie in sehr fester Weise gebunden sind. Dagegen liefern die Resorcinreste zahlreiche Derivate.

In dem Benzol eines jeden Resorcinrestes befindet sich außer einem

Hydroxyl noch eine CO-Gruppe und der Anhydridsauerstoff. Wir haben es hier also gewissermaßen mit einem zweifach substituierten Phenol zu tun, in welchem die substituierenden Gruppen, wie die Erfahrung lehrt, keine sauermachenden Eigenschaften besitzen. Das Fluoresceïn ist demnach in dieser Beziehung ein doppeltes Phenol. Da nur ein Hydroxyl in jedem Benzol enthalten ist und außerdem zwei Wasserstoffatome durch beständige Gruppen ersetzt sind, so ist erklärlich, daß es von Oxydationsmitteln nicht leicht angegriffen wird. Andererseits werden die Wasserstoffatome der Resorcinreste aber leicht substituiert und zwar besonders leicht durch je zwei negative Gruppen, weil das Resorcin vorzugsweise dreifache Substitutionsprodukte gibt, hier aber ein Platz schon von einer CO-Gruppe eingenommen ist.

Dies sind die am meisten in die Augen fallenden Eigenschaften des Fluoresceïns, welche, wie man sieht, durchaus mit der angenommenen Formel übereinstimmen.

Weitere Beweise dafür liefert das Verhalten in der Kalischmelze. Es wird dabei zuerst Wasser aufgenommen und ein Körper gebildet, der wahrscheinlich das durch Sprengung der Anhydridbindung entstandene wahre Phtaleïn des Resorcins ist. Durch weiteres Erhitzen wird erst das eine und darauf auch das zweite Resorcinmolekül abgespalten. Besonderes Interesse verdient endlich die Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure. Der Gedanke, aus dem Fluoresceïn oder direkt aus Phtalsäure und Resorcin auf diesem Wege das (1,3)-Bioxyanthrachinon (Purpuroxanthin) darzustellen, liegt sehr nahe, da ja Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin das entsprechende Anthrachinonderivat liefern; es ist dies aber nicht möglich. Das Fluoresceïn verhält sich in dieser Beziehung wie das Galleïn und geht in einen Körper aus der Klasse der Cöruleïne über. Auffallend ist dabei, daß die Phtaleïne, welche zu Anthrachinonabkömmlingen führen, farblos, das Fluoresceïn und das Galleïn dagegen gefärbt sind.

Die eben besprochenen Reaktionen des Fluoresceïns sind in folgenden fünf Abschnitten ausführlich behandelt:

1. Das Fluoresceïn enthält zwei Hydroxylgruppen, welche den Charakter des Phenolhydroxyls besitzen.

2. Das Fluoresceïn kann ein Molekül Wasser aufnehmen, ohne daß ein Zerfallen stattfindet.

3. Von dem Fluoresceïn können zwei Moleküle Resorcin nacheinander abgespalten werden.

4. Reduktion des Fluoresceïns.

5. Einwirkung verschiedener Reagentien auf Fluoresceïn. Es schließen sich daran an

6. Die Substitutionsprodukte.

Dies letztere Kapitel ist besonders eingehend behandelt worden, weil einige Substitutionsprodukte als Farbstoffe von Interesse sind. Was das chemische Verhalten derselben betrifft, so schließt es sich im all-

gemeinen ganz an das der ursprünglichen Substanz an, nur sind die Eigenschaften der einzelnen Derivate meistens besser ausgeprägt und gestatten deshalb eine schärfere Untersuchung.

1. Das Fluoresceïn enthält zwei Hydroxylgruppen, welche den Charakter des Phenolhydroxyls besitzen.

Diacetylfluoresceïn.

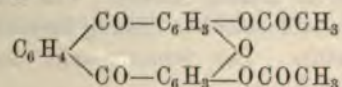
Fluoresceïn wird mit dem drei- bis vierfachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf 140° erhitzt, so daß die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt. Sobald alles gelöst ist und eine herausgenommene Probe, mit Alkohol versetzt, gelbe Kristalle abscheidet, die in verdünntem Ammoniak unlöslich sind, ist die Reaktion beendet. Man gießt den Kolbeninhalt in eine Schale und versetzt mit überschüssigem Alkohol, um das Essigsäureanhydrid in Essigäther überzuführen. Sehr bald scheidet sich die Acetylverbindung in gelben Blättchen ab; nach eintägigem Stehen ist die Verbindung auskristallisiert, während etwaige Verunreinigungen in Lösung bleiben. Zur vollständigen Reinigung löst man in Eisessig, worin die Verbindung sehr leicht löslich ist und gießt die Flüssigkeit in ein mehrfaches Volum Alkohol. Die Kristallisation erfolgt sofort. Die Substanz bildet farblose Nadeln, welche bei 200° schmelzen und bei höherer Temperatur verkohlen.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus Aceton umkristallisiert und bei 130° getrocknet.

0,2825 g Substanz gaben 0,7157 CO_2 und 0,0986 H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_7$	Gefunden
C	69,2	69,09
H	3,87	3,88

Das Acetylfluoresceïn ist in Alkalien unlöslich und enthält demnach kein weiteres Phenolhydroxyl, seine Zusammensetzung wird also durch folgende Formel ausgedrückt:



Das Diacetylfluoresceïn ist in Alkohol und Holzgeist schwer löslich und kristallisiert aus der heißen Lösung beim Erkalten fast vollständig in feinen, weißen Nadeln aus. In Eisessig ist es leicht löslich, ebenso in heißem Aceton, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform.

Von Alkalien, worin es unlöslich ist, wird es beim Kochen zerlegt, langsam in wässeriger, rasch in alkoholischer Lösung; es zerfällt dabei in seine Generatoren, Essigsäure und Fluoresceïn, welches letztere sich im überschüssigen Alkali auflöst und durch Ausfällen mit Essigsäure leicht im reinen Zustande erhalten wird.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Verbindung durch konzentrierte

Schwefelsäure schon in der Kälte; ebenso wirkt konzentrierte Salzsäure in der Wärme.

In rauchender Salpetersäure ist es in der Kälte ohne Zersetzung löslich, beim Erwärmen entsteht Tetranitrofluoresceïn.

Acetylchlorid wirkt weniger glatt auf das Fluoresceïn ein.

Dibenzoylfluoresceïn.

Beim Erhitzen von Fluoresceïn mit dem vierfachen Gewicht von Benzoylchlorid auf 100 bis 110° tritt bald lebhafte Salzsäureentwickelung ein, unter Auflösung des Fluoresceïns. Die rotbraune Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten; nach dem Auskochen mit Wasser wird die Masse gelb; da dieselbe aus allen Lösungsmitteln mit gelber Farbe auskristallisierte, während die Acetylverbindung farblos ist, so lag offenbar ein Zwischenprodukt vor, welches aber noch nicht im reinen Zustande erhalten wurde. Es wurde deshalb bei einem zweiten Versuche die Temperatur bis 140° gesteigert. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Zur Zersetzung von überschüssigem Benzoylchlorid und Entfernung von Benzoesäure wurde die dunkelbraune Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht. Man erhält ein grauweißes, kristallinisches Pulver, das wie die Acetylverbindung durch Auskochen mit wenig Alkohol und Umkristallisieren aus Aceton gereinigt wurde. Die resultierenden farblosen Kristalle wurden bei 130° getrocknet und analysiert.

0,2288 g gaben 0,632 CO_2 und 0,0764 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}O_5(C_6H_5CO)_2$	Gefunden
C	75,4	75,33
H	3,73	3,71

Es tritt hier also ebenfalls Säureradikal an Stelle von Wasserstoff in den beiden OH-Gruppen des Fluoresceïns.

Das Dibenzoylfluoresceïn zeigt ein der Acetylverbindung vollkommen analoges Verhalten. In Alkohol, Holzgeist, Äther ist es schwer löslich, leicht in heißem Aceton. Von Alkalien wird es beim Kochen namentlich in alkoholischer Lösung zersetzt; ebenso von konzentrierter Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 215°; beim weiteren Erhitzen verkohlt es.

Monoäthylfluoresceïn.

Fluoresceïn wird mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Kalilauge zusammengebracht, die abfiltrierte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und das so erhaltene Fluoresceïnkali mit etwas mehr als zwei Molekülen Bromäthyl und der zehnfachen Menge Alkohol zwei bis drei Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich schmutziggelbe Kristalle von Bromkalium aus, dagegen gibt die davon abfiltrierte braune Flüssigkeit auch bei starker Konzentration keine Kristalle. Um den gebildeten Äther von dem unzersetzten Fluoresceïn

zu trennen, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron versetzt, worin das Fluoresceïn sich löst, und darauf mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine gelbe, kristallinische, etwas klebrige Masse zurück. Man löst dieselbe in wenig Alkohol, verdampft bis zur Sirupkonsistenz und mischt mit Äther unter Erwärmen; beim Verdunsten des Äthers kristallisiert die Verbindung in reinem Zustande aus, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben. Nach dem Auswaschen mit Äther wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

0,0972 g Substanz gaben 0,2608 CO_2 und 0,0402 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}O_3<^{OC_2H_5}_{OH}$	Gefunden
C	73,33	73,14
H	4,44	4,60

Das Monoäthylfluoresceïn bildet hellgelbe Nadeln, welche bei 155 bis 156° schmelzen. Es ist in Alkohol, Holzgeist, Benzol, Chloroform äußerst leicht löslich und kristallisiert aus diesen Mitteln nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten als Sirup. In diesem Zustande läßt sich die Substanz mit Äther mischen und kristallisiert beim Verdunsten desselben in Nadeln aus, welche in Äther schwer löslich sind. Die heiße alkoholische Lösung, mit Wasser versetzt, wird beim Erkalten milchig und scheidet bei längerem Stehen trübe, gelbe Kristalle aus. In kohlensaurem Natron und verdünnter Natronlauge ist die Substanz unlöslich; beim Erhitzen mit verdünnter Lauge wird sie unter Bildung von Fluoresceïn gelöst.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung in der Kälte mit grünlichgelber Farbe und starker, hellgrüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser wird eine klare, hellgrüne Flüssigkeit ohne Fluorescenz erhalten, welche beim Neutralisieren die unveränderte Substanz in gelben Flocken fallen läßt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure verhält sie sich wie Fluoresceïn.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Fluoresceïnkalium mit ätherschwefelsaurem Kalium wurde keine kristallisierende Verbindung erhalten.

Diäthylfluoresceïn.

Während es nicht möglich ist, durch Behandlung des Fluoresceïnkaliums mit Bromäthyl den Diäthyläther zu erhalten, gelingt dies bei Anwendung von Fluoresceïnsilber, wenn auch die Ausbeute nicht erheblich ist. Erhitzt man letzteres mit Bromäthyl und der zehnfachen Menge Alkohol drei Stunden auf 120°, so bildet sich unter Abscheidung von Bromsilber eine rotbraune Flüssigkeit. Die stark eingedampfte Lösung gibt auf Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag, welcher noch viel unzersetztes Fluoresceïn enthält. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron wird dies gelöst; die Masse wird mit Äther extra-

hiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand, mit etwas Alkohol versetzt, zur Kristallisation gestellt. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe, strahlige Kristallmassen aus, welche sich in Alkohol ziemlich schwer lösen und daraus in schönen, hellgelben Tafeln kristallisieren. Die Ausbeute war so gering, daß die Analyse nur mit 0,0542 g ausgeführt werden konnte.

0,0542 g Substanz gaben 0,1455 CO_2 und 0,0259 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}O_3{OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$	Gefunden
C	74,23	73,21
H	5,13	5,31

Das Fluoresceïndiäthyl ist schwer löslich in Äther und Alkohol; die gelbe alkoholische Lösung zeigt eine sehr lebhafte gelbe Fluorescenz. Von verdünnter Natronlauge wird es auch beim Kochen nicht angegriffen; konzentrierte Lauge, sowie konzentrierte Schwefelsäure zersetzen es ebenso wie die Monoäthylverbindung.

Das Chlorid des Fluoresceïns.

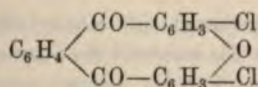
Die Ersetzung der Hydroxylgruppen im Fluoresceïn durch Chlor vermittelst PCl_5 geht bei weitem leichter von statten als beim Phenol.

1 Mol. Fluoresceïn, mit 2 Mol. PCl_5 sorgfältig gemengt, wirken beim Erhitzen schon bei 70° energisch aufeinander ein, unter Aufschäumen der Masse und Entwickelung von Salzsäure. Um die Reaktion zu Ende zu führen, ist es vorteilhaft, 1 bis 2 Stunden auf 100° zu erhitzen, so lange noch HCl entweicht. Die resultierende dunkelrote Masse wird mit Wasser mehrmals ausgekocht, um alle Phosphorverbindungen zu entfernen. Eine geringe Menge unzersetztes Fluoresceïn beseitigt man leicht durch Digestion mit verdünnter Natronlauge und Filtrieren. Das so erhaltene grauweiße Produkt besteht zum größten Teil aus der gesuchten Verbindung. Zur Reinigung kocht man zunächst wiederholt mit Alkohol aus, der die Nebenprodukte leicht mit dunkelroter Farbe löst, und kristallisiert zuletzt aus Toluol um. Man löst dabei zweckmäßig heiß in Toluol und versetzt mit dem ein- bis zweifachen Volumen Alkohol; letzterer befördert die Ausscheidung der Substanz wesentlich und hält zugleich die Verunreinigungen leichter in Lösung. Durch Wiederholung der Operation erhält man bald eine ganz farblose Kristallisation. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$.

0,51 g gaben 0,3983 AgCl.
0,3214 g gaben 0,7659 CO_2 und 0,0839 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$	Gefunden
C	65,04	64,99
H	2,71	2,9
Cl	19,24	19,32

Es sind demnach die beiden OH-Gruppen im Fluoresceïn durch Cl ersetzt und es kommt der Substanz die Formel



zu, wonach sie als Chlorid des Fluoresceïns bezeichnet werden kann.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure schwer löslich und kristallisiert daraus in mikroskopischen Prismen. Leicht löst sie sich in heißem Benzol, Toluol, Chloroform und kristallisiert daraus beim Erkalten in kleinen Prismen, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Sie schmilzt bei 252° und erstarrt beim Erkalten kristallinisch; beim weiteren Erhitzen zersetzt sie sich unter Verkohlung.

Um das Verhalten der beiden Chloratome in der Verbindung näher kennen zu lernen, wurden verschiedene Versuche gemacht, dieselben wieder durch Hydroxyl zu ersetzen; sie ergaben, daß die Bindung des Chlors zwar eine sehr feste ist, aber doch dem Verhalten des Chlors im Chlorbenzol und Chlorphenol gegenüber bedeutend gelockert erscheint. Von wässeriger und alkoholischer Kalilauge wird der Körper nicht angegriffen; ebensowenig führt Schmelzen mit Kali zum Ziel; die Einwirkung tritt hier erst ein bei einer Temperatur, bei welcher die Zersetzung gleich eine tiefergehende ist; in der grünlichen Schmelze war keine Spur von Fluoresceïn nachzuweisen. Dagegen wirkt Kalkmilch unter Druck in der gewünschten Weise. Mit überschüssigem Kalk und wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 230° erhitzt, war die ganze Masse glatt in Fluoresceïn verwandelt; unter 200° findet keine Einwirkung statt. Auch bloßes Schmelzen mit Kalk- oder Barythydrat genügt, um die Reaktion wenigstens teilweise auszuführen; nur läßt sich in diesem Falle die Temperatur schlecht regulieren.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Chlorid des Fluoresceïns schon in der Kälte langsam mit gelbroter Farbe, rascher beim Erwärmen, ohne es zu verändern; erst bei Siedehitze tritt eine tiefergehende Zersetzung ein; durch Wasser werden jetzt dunkelrote Flocken gefällt, die sich in Äther leicht mit weinroter Farbe lösen. Von konzentrierter Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen; in der Wärme löst es sich langsam mit gelber Farbe; beim Erkalten scheiden sich gelbe Kristalle ab, die durch den Schmelzpunkt als eine andere Substanz erkannt wurden.

Da die Ersetzung der beiden OH-Gruppen im Fluoresceïn durch Chlor sich verhältnismäßig leicht bewerkstelligen läßt, so lag die Vermutung nahe, daß bei weiterer Einwirkung von PCl_5 sich das aus zwei Hydroxylen der Resorcinreste herstammende, nur an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom auch durch Chlor vertreten lassen werde. Die Versuche in dieser Richtung blieben jedoch ohne Resultat. Durch Erhitzen von Fluoresceïn mit einem Überschuß von PCl_5 auf 145° wurde ein Produkt erhalten, welches zum größten Teil aus dem Chlorid des

Fluoresceïns bestand, gemengt mit einem chlorreicheren Körper; die Analyse ergab 23,5 Proz. Cl, während die Formel $C_{20}H_{10}O_3Cl_4$ 33,2 Proz. verlangt. Letzterer konnte nicht isoliert werden, auch schien er nur ein durch die Dissoziation des PCl_5 gebildetes Substitutionsprodukt zu sein. Ebensowenig führte die Anwendung von höherer Temperatur zum Ziel. Das Chlorid des Fluoresceïns, mit überschüssigem PCl_5 unter Zusatz von PCl_3 zur Vermeidung der Dissoziation mehrere Stunden auf 180° erhitzt, lieferte ein Produkt, welches nur 21,7 Proz. Cl enthielt.

Reduktion des Chlorids des Fluoresceïns.

In der Absicht, in dem Chlorid des Fluoresceïns das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, wurde dasselbe in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Die Einwirkung findet wegen der Unlöslichkeit der Substanz nur sehr langsam statt. Nach längerem Stehen enthält die Flüssigkeit in geringer Menge einen in Alkalien löslichen Körper, der indes noch chlorhaltig und wahrscheinlich identisch ist mit der unten beschriebenen, durch Einwirkung von Jodwasserstoff entstehenden Substanz. Ebensowenig gelang es durch rauchende Jodwasserstoffsäure, das Chlor zu entfernen, selbst nicht bei 180 bis 200°, während bei noch höheren Temperaturen eine Verharzung der Masse eintrat. Dagegen wirkt HJ in anderem Sinne reduzierend; es entsteht durch Aufnahme von zwei Wasserstoff ein in Alkalien löslicher Körper. Zur Darstellung desselben erhitzt man das Chlorid mit einem Überschusse von rauchender Jodwasserstoffsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 150°. Der Röhreninhalt wird mit Wasser mehrmals ausgekocht bis zur Entfernung aller HJ, und die erhaltene grauweiße Masse durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{20}H_{12}O_3Cl_2$.

0,3626 g Substanz gaben 0,8577 CO_2 und 0,1111 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	64,69	64,71
H	3,23	3,4

Sie löst sich in Alkohol, Aceton, heißer Essigsäure leicht und kristallisiert daraus in kleinen, rhomboederähnlichen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 229 bis 230°; beim weiteren Erhitzen tritt Verkohlung ein.

Der Körper ist in verdünnten wässerigen Alkalien leicht löslich, unlöslich in konzentrierten. Diese Löslichkeit beweist das Vorhandensein von OH-Gruppen, die Anzahl derselben ist aber nicht festgestellt worden; kochendes Essigsäureanhydrid blieb ohne Einwirkung; dagegen wurde durch Erhitzen mit PCl_5 auf 120° ein in Alkalien unlöslicher Körper erhalten, der aber noch nicht näher untersucht wurde.

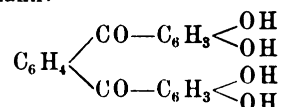
Was die Konstitution des Reduktionsproduktes betrifft, so ist die

einfachste Annahme, daß eine der CO-Gruppen in die CHOH-Gruppe verwandelt ist; die Frage wird erst bei späterer Gelegenheit eingehender erörtert werden können.

2. Das Fluoresceïn kann ein Molekül Wasser aufnehmen, ohne daß ein Zerfallen stattfindet.

Kocht man eine Lösung von Fluoresceïn mit einem großen Überschuß von Natronlauge ein, so färbt sich die anfangs braunrote Flüssigkeit unter Ausscheidung von Kristallen dunkelviolett. Beim Verdünnen wird die Flüssigkeit erst rot, dann mißfarbig und zeigt nach einiger Zeit die Farbenerscheinungen einer alkalischen Fluoresceïnlösung; beim Erwärmen tritt diese Umwandlung sofort ein. Aus der gelb gewordenen Flüssigkeit wird durch Säuren unverändertes Fluoresceïn abgeschieden.

Auf Zusatz von Alkohol zu der violetten Flüssigkeit erhält man eine intensiv violette Lösung, welche ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt, worin zwei starke dunkle Streifen zwischen Blau und Grün und zwischen Grün und Rot zu bemerken sind. Fügt man zu der violetten alkalischen Lösung eine Säure, so entsteht ein gelber Niederschlag, der von Äther mit derselben Farbe gelöst wird; die ätherische Lösung, mit Lauge zusammengebracht, färbt diese wieder violett. Es geht daraus hervor, daß die beim Erhitzen des Fluoresceïns mit konzentrierter Lauge entstehende Substanz in konzentrierter Lauge und in Berührung mit Säuren beständig ist, in verdünnter alkalischer Lösung dagegen sich wieder in Fluoresceïn verwandelt. Wegen der Unbeständigkeit des Körpers wurde eine genauere Untersuchung nicht vorgenommen, indessen wird es durch das Verhalten des Binitrofluoresceïns gegen konzentrierte Lauge in hohem Grade wahrscheinlich, daß das Fluoresceïn unter den beschriebenen Umständen Wasser aufnimmt und in eine Substanz übergeht, welche man als das wahre Phtaleïn des Resorcins betrachten kann:



Das Fluoresceïn selbst ist das Anhydrid dieses Phtaleïns, und der Vorgang beim Erhitzen mit Kali besteht darin, daß die Anhydridbindung zwischen den beiden Resorcinmolekülen durch Aufnahme von Wasser gesprengt wird.

3. Von dem Fluoresceïn können zwei Moleküle Resorcin nacheinander abgespalten werden.

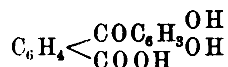
Dampft man die rotbraune Lösung des Fluresceïns in Natronlauge, welche das dreifache Gewicht Natronhydrat enthält, ein, so geht die Farbe, wie oben beschrieben, durch Rot in Violett über; setzt man das

Erhitzen weiter fort, so verschwindet diese Färbung und macht einer bräunlich-gelben Platz. Die so erhaltene Schmelze löst sich in Wasser mit schmutzig gelber Farbe, auf Zusatz von Säuren wird die Flüssigkeit milchig getrübt und setzt nach kurzer Zeit gelbliche Kristalle ab. Um die Substanz zu reinigen, koliert man die heiße Lösung, sobald die Kristallisation begonnen hat, läßt die kolierte Flüssigkeit kurze Zeit stehen und gießt sie, wenn nötig, noch einmal durch ein Seihtuch. Die schmutzigsten Kristalle bleiben so auf den Tüchern zurück, während sich aus der kolierten Flüssigkeit farblose oder gelb gefärbte Blättchen von Perlmutterglanz abscheiden. Diese löst man wieder in verdünnter Lauge, neutralisiert mit Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fügt Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Aus dieser Lösung erhält man nach längerem Stehen große, stark gestreifte, gelbliche Kristalle ohne Glanz. Sie wurden nach dem Auswaschen mit Wasser bei 100° getrocknet und analysiert.

I. 0,1524 g Substanz gaben 0,3582 CO_2 und 0,0522 H_2O.
II. 0,1680 „ „ „ 0,3970 CO_2 „ 0,0568 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5$	Gefunden I	Gefunden II	
C	65,12	64,10	64,44	Proz.
H	3,87	3,80	3,76	„

Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, besser stimmende Zahlen zu erhalten, indessen lassen die Erfahrungen, welche beim Schmelzen des Tetrabromfluoresceïns mit Kali gemacht worden sind, sowie das Verhalten der Substanz beim Erhitzen keinen Zweifel übrig, daß die angegebene Formel die Zusammensetzung der Substanz ausdrückt und daß hier eine Verbindung von Phtalsäure mit einem Molekül Resorcin,



$$C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\\COOH\end{matrix}$$

vorliegt, welche den Namen Monoresorcinphtaleïn erhalten soll.

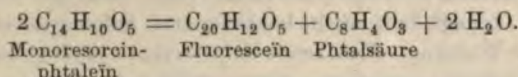
Die ursprünglichen Kristalle enthalten noch 1 Mol. Kristallwasser; im Vakuum getrocknet, gaben sie nämlich folgende Zahlen:

0,2370 g Substanz gaben 0,5342 CO_2 und 0,0931 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$	Gefunden
C	60,87	61,47
H	4,38	4,36

Das Monoresorcinphtaleïn schmilzt bei ungefähr 200°; es zersetzt sich bei längerem Erhitzen schon weit unterhalb dieser Temperatur. In heißem Wasser ist es schwer, in Alkohol und Äther äußerst leicht löslich, in Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe, Silbernitrat erzeugt in dieser Lösung einen gelblich-weißen Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter Reduktion des Silbers zersetzt; kristallisierte Salze konnten nicht erhalten werden. Das Monoresorcinphtaleïn steht zu dem Di-

resorcinphtaleïn, beziehungsweise Fluoresceïn, in einem ähnlichen Verhältnis wie ein saurer Äther zu einem neutralen. Dem entsprechend nimmt es mit Leichtigkeit ein zweites Molekül Resorcin beim Zusammenschmelzen auf, unter Bildung von Fluoresceïn; auch ohne Zusatz von Resorcin wird Fluoresceïn gebildet, wenn man es für sich über seinen Schmelzpunkt erhitzt; dabei sublimiert Phtalsäureanhydrid und der Vorgang scheint demnach nach folgender Gleichung von statten zu gehen:



$$2\,C_{14}H_{10}O_5 = C_{20}H_{12}O_5 + C_8H_4O_3 + 2\,H_2O.$$

Monoresorcin-phtaleïn — Fluoresceïn — Phtalsäure

Treibt man die Wirkung des schmelzenden Alkalis weiter, so wird auch das zweite Resorcin von der Phtalsäure abgespalten und diese letztere zu gleicher Zeit durch Verlust von Kohlensäure in Benzoesäure übergeführt. Fluoresceïn wurde mit dem vierfachen Gewicht Ätzkali längere Zeit geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Äther extrahiert und dieser abdestilliert. Der Rückstand wurde zur Isolierung des gebildeten Resorcins in wenig Wasser gelöst, mit Baryt neutralisiert, überschüssiger Baryt mit Kohlensäure gefällt und wieder mit Äther extrahiert. Der verdampfte ätherische Rückstand gab bei der Destillation neben geringen Mengen nicht flüchtiger, schmieriger Produkte zum größten Teil Resorcin, das durch den Schmelzpunkt (gefunden 100°) und die Überführung mittelst Phtalsäureanhydrids in Fluoresceïn leicht nachzuweisen war. Der wässerige Rückstand, der alle Säuren als Barytsalze enthalten mußte, wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der abgedampfte Auszug erstarrte zu einer schmutzigen Kristallmasse. Aus heißem Wasser kristallisierte der größte Teil beim Erkalten aus; durch Sublimation wurde die Verbindung rein erhalten und durch den charakteristischen Geruch und Schmelzpunkt (gefunden 120°) als Benzoesäure erkannt. Aus den Mutterlaugen war weiter nichts zu isolieren.

4. Reduktion des Fluoresceïns.

Fluorescin.

Erwärmt man Fluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub, so wird die Flüssigkeit farblos und Säuren veranlassen eine weiße, milchige Trübung. Äther nimmt daraus mit Leichtigkeit das Reduktionsprodukt des Fluoresceïns, das Fluorescin, auf, welches beim schnellen Verdunsten des Äthers als farbloser, firnisartiger Rückstand hinterbleibt, der sich auch farblos in Alkalien löst; beim Stehen an der Luft in alkalischer Lösung geht das Fluorescin allmählich, durch Oxydationsmittel sofort in Fluoresceïn über. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich, auf Zusatz von Wasser scheiden sich Flocken von Fluoresceïn ab, die durch Äther extrahiert werden können, während eine rote Flüssigkeit zurück-

bleibt, die wahrscheinlich eine Schwefelsäureverbindung des Fluoresceïns enthält. Der Vorgang bedarf einer näheren Untersuchung.

5. Verhalten des Fluoresceïns gegen verschiedene Reagentien.

Das Fluoresceïn trägt im allgemeinen den Charakter eines sehr beständigen Körpers. Von nicht zu starken Oxydationsmitteln, verdünnter Salpetersäure, Ferricyankalium usw. wird es selbst in der Wärme nicht angegriffen; auch konzentrierte Salpetersäure bleibt in der Kälte ohne Wirkung. Rauchende Salpetersäure erzeugt schon in der Kälte Nitrosubstitutionsprodukte. Chlor wirkt auf in Eisessig verteiltes Fluoresceïn zerstörend ein, Brom liefert dagegen unter verschiedenen Bedingungen Substitutionsprodukte, ebenso Jod. Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt selbst bei 250° nicht darauf ein, ebensowenig PCl_5 bei Siedetemperatur.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Fluoresceïn langsam schon in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen mit dunkelroter Farbe. Durch Zusatz von Wasser werden gelbe Flocken ausgeschieden von anscheinend unverändertem Fluoresceïn; dieselben sind jedoch teilweise eine Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure.

Dieser Körper wurde auch durch Erhitzen von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit einem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure auf 100° erhalten. Sobald die Masse geschmolzen, gibt sich der Beginn der Reaktion durch das Eintreten einer dunkelroten Färbung zu erkennen. Nach fünf- bis sechsstündigem Erhitzen wird die Masse dickflüssig und die Reaktion ist beendet. Die nach dem Erkalten fest gewordene dunkelrote Schmelze wurde zunächst, um unzersetztes Resorcin und Schwefelsäure zu entfernen, mit kaltem Wasser ausgewaschen, da bei Anwendung von heißem das Produkt sich zu verharzen schien, und zur weiteren Reinigung aus Holzgeist umkristallisiert. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bei Wintertemperatur erhielt man schöne, prismatisch ausgebildete Kristalle, die meist sternförmig zusammengewachsen sind und eine gelbrote Farbe besitzen. Dieselben sind aber ziemlich unbeständig; an trockener Luft halten sie sich unverändert, an feuchter werden sie rasch unter Wasseraufnahme trübe. Ebenso werden sie beim weiteren Umkristallisieren aus Holzgeist leicht zersetzt; man erhält immer nur den kleineren Teil wieder im kristallisierten Zustande, und bei einigermaßen raschem Verdunsten hinterbleibt stets eine dunkelbraune, schmierige Masse.

Die zweimal umkristallisierte Substanz wurde bei 130° getrocknet und analysiert.

0,3847 g gaben 0,2209 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_5 + SO_3$	Gefunden
S	7,77	7,88

Diese Zusammensetzung würde zunächst einer Monosulfosäure des Fluoresceïns entsprechen; indes spricht das ganze Verhalten des Körpers gegen diese Annahme. Derselbe zerfällt schon teilweise mit kaltem Wasser, rascher beim Erhitzen in Fluoresceïn und Schwefelsäure; durch Alkalien wird er augenblicklich zersetzt.

Ob die Schwefelsäure in diesem Körper mit einem Hydroxyl des Fluoresceïns eine ätherartige Verbindung gibt, oder ob sich das SO_3 an die CO-Gruppen anlagert, muß dahingestellt bleiben. Bemerkenswert ist, daß auch das Orcinphtaleïn mit Säuren ähnliche Verbindungen liefert.

Gegen Wärme ist die Verbindung ziemlich beständig; bei 130° läßt sie sich unverändert trocknen; zwischen 140 und 150° schmilzt sie, scheinbar ohne Zersetzung.

Beim Erhitzen mit einem Überschusse von konzentrierter Schwefelsäure wird das Fluoresceïn, abgesehen von der Bildung obiger Substanz, erst bei sehr hoher Temperatur verändert. Selbst beim Aufkochen der Schwefelsäure wird es bei kurzer Dauer der Einwirkung kaum angegriffen. Erhält man aber längere Zeit im Sieden, so fällt nach Zusatz von Wasser ein Zersetzungsprodukt in dunkelroten Flocken aus, die beim Trocknen eine fast schwarze Farbe annehmen. Dieser Körper löst sich in verdünnten Alkalien mit schön grünblauer Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt; Äther nimmt ihn mit rotvioletter Farbe auf. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich mit roter Farbe, die beim Verdünnen prachtvoll rotviolett wird. Obgleich diese Substanz noch nicht genauer untersucht wurde, so ist sie doch, wie aus dem ganzen Verhalten hervorgeht, dem unter denselben Umständen entstehenden Zersetzungsprodukt des Tetrabromfluoresceïns entsprechend und daher als Cöruleïn des Resorcins zu bezeichnen. In alkalischer Lösung wird sie von Zinkstaub außerordentlich leicht schon in der Kälte reduziert, wobei die Lösung rot wird; an der Luft färbt diese sich wieder blau. Säuren fällen aus der reduzierten Lösung gelbe Flocken.

Fluoresceïn färbt Seide und Wolle gelb, mit einem schwachen Stich ins Rote; in Berührung mit Bromdämpfen geht die Farbe in Rot über, indem sich Eosin bildet.

6. Substitutionsprodukte des Fluoresceïns.

In bezug auf die Bildung von Substitutionsprodukten verhält sich das Fluoresceïn ähnlich wie das Phenol oder Resorcin und gibt mit Vorliebe zwei- oder vierfach substituierte Verbindungen. Diese zeigen im allgemeinen die in den fünf ersten Paragraphen geschilderten Eigenschaften des Fluoresceïns; besonders bemerkenswert durch ihre schöne Färbung und ihre Eigenschaften als Farbstoffe sind die Brom- und Jodverbindungen.

Dinitrofluoresceïn.

Trägt man Fluoresceïn allmählich in die zehnfache Menge m[illegible] Eiswasser gekühlter, rauchender Salpetersäure ein, so ist bei mehrfachem Umschütteln etwa innerhalb einer Stunde alles gelöst. Wasser fällt daraus einen gelbroten Niederschlag, welcher getrocknet und in der 15 fachen Menge warmen Alkohols gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich eine voluminöse Masse feiner Nadeln aus, während der größte Teil der Substanz in Lösung blieb. Die Analyse dieser hellgelben Nadeln ergab Zahlen, welche in der Mitte lagen zwischen der Zusammensetzung des Di- und Tetranitrofluoresceïns. Beim Umkristallisieren der Substanz aus Alkohol schied sich eine geringe Menge des in Alkohol schwer löslichen Tetranitrofluoresceïns aus; auf Zusatz von Wasser zu der Mutterlauge fiel wieder ein gelbroter Niederschlag, der nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnte und Zahlen lieferte, welche in der Mitte zwischen Di- und Trinitrofluoresceïn lagen. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid wurden daraus wenig Kristalle der Acetylverbindung des Dinitrofluoresceïns erhalten, während der größte Teil als Sirup zurückblieb. Das Rohprodukt scheint daher aus einem Gemenge von Di- und Tetranitrofluoresceïn zu bestehen, die durch einen dritten Nitrokörper in Lösung erhalten werden.

Eine bessere Ausbeute an Dinitrofluoresceïn erhält man nach folgender Methode: 5 g Fluoresceïn werden in 100 g konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, die dunkelbraune Lösung auf 0° abgekühlt und mit ungefähr 10 g kalter rauchender Salpetersäure versetzt. Die Flüssigkeit wird dabei etwas heller und gibt, in Wasser gegossen, einen gelben Niederschlag, dessen Menge der der angewendeten Substanz gleich ist.

Dieser Körper ist unreines Dinitrofluoresceïn, wie sich daraus ergibt, daß beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid 70 Proz. der Acetylverbindung desselben entstehen. Es gelang aber bisher nicht, ihn in kristallisierter Form zu erhalten. Ihn durch Zersetzung der Acetylverbindung im reinen Zustande zu gewinnen, bietet Schwierigkeiten, weil diese Substanz merkwürdigerweise sowohl beim Behandeln mit Kalilauge als auch mit Ammoniak in anderer Weise verändert wird, wie unten näher erörtert werden soll.

Das unreine Dinitrofluoresceïn wird aus der alkoholischen Lösung durch Fällen mit Wasser als rotgelber, amorpher Niederschlag erhalten; in Kali löst es sich mit brauner Farbe, die beim Erhitzen durch Rot in Blau übergeht, Ammoniak löst es mit bräunlicher Farbe, die beim Erhitzen rotgelb wird.

Diacetyldinitrofluoresceïn.

Die auf dem oben angegebenen Wege erhaltene, aus Alkohol oder Essigäther umkristallisierte Acetylverbindung wurde bei 100° getrocknet und gab folgende Zahlen:

0,1588 g Substanz gaben 0,3282 CO_2 und 0,0419 H_2O.
0,3768 „ „ „ 21 ccm Stickstoff bei 713 mm und 15° C.

	Berechnet für $C_{20}H_8(NO_2)_2O_3<^{O.COCH_3}_{O.COCH_3}$	Gefunden
C	56,91	56,36
H	2,76	2,92
N	5,53	6,10

Die Substanz kristallisiert in schwach gelblichen Nadeln die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Holzgeist, Essigäther schwer, dagegen in warmem Eisessig leicht löslich sind.

Die Darstellung des Diacetyldinitrofluoresceïns gelingt auch durch Nitrieren des in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Acetylfluoresceïns bei 0°. Löst man dagegen Acetylfluoresceïn unter Abkühlen in rauchender Salpetersäure, so erhält man durch Fällen mit Wasser unverändertes Acetylfluoresceïn; erwärmt man, so erhält man Tetranitrofluoresceïn.

Hydrat des Dinitrofluoresceïns.

Während das Fluoresceïn von sehr konzentrierter, kochender Natronlauge in das mit violetter Farbe lösliche Hydrat verwandelt wird, geht diese Veränderung bei dem Dinitrofluoresceïn schon in Berührung mit verdünnter Lauge bei mäßiger Erwärmung vor sich. Zur Darstellung des Hydrats wurde die reinere Acetylverbindung benutzt und mit der 20 fachen Menge einer 15 proz. Kali- oder Natronlauge fünf Minuten zum Sieden erhitzt. Die braune Farbe der Flüssigkeit wird zuerst rot, dann tief blau; beim Verdünnen treten gleichzeitig rote Farbentöne auf; Fluorescenz ist nicht vorhanden. Durch Säuren wird ein hellgelber Niederschlag erzeugt, welcher auch nach längerem Sieden mit konzentrierter Salzsäure oder Essigsäure sich wieder mit blauer Farbe in Alkalien löst. Derselbe wird von Äther leicht aufgenommen; aus der konzentrierten ätherischen Lösung kristallisiert nichts aus; auf Zusatz von Alkohol und Verjagen des Äthers erhält man aber schön rote, stark glänzende Kristalle. Diese wurden mit Alkohol gewaschen, erst an der Luft, dann bei 105° getrocknet, wobei eine ganz unbedeutende Gewichtsabnahme stattfand. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1344 g Substanz gaben 0,2668 CO_2 und 0,0350 H_2O.
0,1427 „ „ „ 10 ccm Stickstoff bei 701 mm und 18,5° C.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$	Gefunden
C	54,54	54,13
H	2,90	2,90
N	6,36	7,30

Die Ausbeute ist eine geringe; der Körper ist in verdünnter Lauge sehr leicht mit blauer Farbe löslich, welche beim Verdünnen violett wird, während bei äußerster Verdünnung wieder eine rein blaue Farl

hervortritt. Das Absorptionsspektrum zeigt völlige Absorption des Gelb, einen matten Streifen zwischen Blau und Grün. Durch Zinkstaub wird die blaue, alkalische Lösung sofort entfärbt. Mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kann man die Substanz ohne weitere Zersetzung kochen, bei Anwendung sehr konzentrierter Lauge geht die blaue Farbe in schmutzig Violett über, welche beim Verdünnen grünlich wird; bei weiterem Erhitzen wird die Flüssigkeit braun, bei Verdünnen gelb. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit tief violettroter Farbe, welche beim Erhitzen in Rotbraun übergeht und beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Bei vorsichtigem Neutralisieren entsteht eine gelbbraune Lösung, welche auf Zusatz von Alkali schnell in Violett und Blau übergeht. Hiernach scheint konzentrierte Schwefelsäure das Hydrat wieder in das ursprüngliche Dinitrofluoresceïn zu verwandeln.

Verdünnte alkoholische Lauge wirkt ebenso wie die wässerige auf das Dinitrofluoresceïn und dessen Acetylverbindung ein; es scheidet sich beim Kochen damit ein kristallinischer, intensiv blauer Körper aus, der in Wasser leicht löslich ist und wahrscheinlich aus dem Kalisalz des Hydrats besteht. Aus dem Obigen ergibt sich, daß die Veränderung des Dinitrofluoresceïns beim Behandeln mit alkalischer Lauge ganz den oben beschriebenen Erscheinungen beim Erhitzen des Fluoresceïns mit konzentrierter Lauge entspricht, und daß daher jenes Derivat aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung eines Fluoresceïnhydrats besitzt. Was die Konstitution dieser Körper betrifft, so kann die Wasseraufnahme entweder durch Vermittelung der beiden CO-Gruppen, oder durch Auslösung des die beiden Resorcinreste verbindenden Anhydridsauerstoffs geschehen. In letzterem Falle würde das Hydrat das wahre Phtaleïn des Resorcins vorstellen. Wenn auch die violette resp. blaue Farbe, mit der sich das Hydrat und sein Nitrosubstitutionsprodukt in Kalilauge lösen, für die letztere Annahme spricht, da die meisten Phtaleïne dieselben Farbenerscheinungen zeigen, so muß die Entscheidung darüber doch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Bemerkenswert ist die Einwirkung des Ammoniaks auf das Dinitrofluoresceïn, dessen Acetylderivat und auf das Hydrat. Alle drei Körper werden beim Erwärmen damit verändert, indem die Farbe der Lösung in Rotgelb übergeht; auch der hierbei stattfindende Vorgang bedarf einer näheren Untersuchung.

Tetranitrofluoresceïn.

Tetranitrofluoresceïn erhält man immer, wenn man Fluoresceïn mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt. Zur Darstellung hat sich folgende Methode als zweckmäßig gezeigt. Eine nicht zu große Menge, etwa 5 g Fluoresceïn, wird mit einem Überschuß rauchender Salpetersäure übergossen, ohne abzukühlen, wobei nach kurzer Zeit eine äußerst lebhafte Reaktion eintritt; nachdem sich alles gelöst hat, läßt man noch einige Minuten stehen, fällt mit viel Wasser, wäscht den

rötlich weißen Niederschlag zuerst mit Wasser, dann zur Entfernung von etwas Dinitrofluoresceïn mit wenig Alkohol und löst endlich den getrockneten Niederschlag durch längeres Kochen mit der 50fachen Menge Eisessig auf; beim Erkalten scheiden sich farblose, zu Warzen vereinigte Kristalle aus. Die Ausbeute ist ungefähr der angewandten Menge des Fluoresceïns gleich. Bei 140° getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

0,2848 g Substanz gaben 0,4916 CO_2 und 0,0498 H_2O.
0,4863 „ „ „ 45 ccm Stickstoff bei 755 mm und 15,5°.

	Berechnet für $C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$	Gefunden
C	46,87	47,07
H	1,56	1,93
N	10,95	10,76

Das Tetranitrofluoresceïn löst sich in der 50fachen Menge Eisessig mit gelber Farbe, in Alkohol ist es noch schwerer löslich mit gelbroter Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Mineralsäuren, in geringer Menge zugesetzt, ändern diese Farbe in Hellrotviolett um und entfärben bei weiterem Zusatz die Flüssigkeit gänzlich. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heißem etwas löslich mit roter Farbe; es färbt Wolle intensiv und echt rotgelb, in Alkalien löst es sich mit gelbroter Farbe ohne Fluorescenz, auf Zusatz von Säuren scheidet es sich als gelblichweißer Niederschlag ab, Essigsäure fällt die Lösung nicht. Der Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen, bis 200° bleibt die Substanz unverändert, weiterhin färbt sie sich rot und schmilzt unter Zersetzung und verpufft schließlich sehr heftig.

Auffallend ist die Verschiedenheit im Verhalten des Di- und Tetranitrosubstitutionsproduktes gegen Kalilauge. Während das erstere mit der größten Leichtigkeit eine blaue Lösung liefert, kann das letztere mit verdünnter Lauge, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden; konzentriert man, so wird die Farbe dunkler, plötzlich aber wieder hellgelb. Säuren fällen aus der verdünnten Lösung farblose Flocken; alkoholische Lauge wirkt wie die wässerige. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Gelbbraun übergeht; nach längerem Sieden bewirkt Wasser keinen Niederschlag mehr.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, löst sich das Tetranitrofluoresceïn auf und nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Nadeln einer Acetylverbindung aus. Dieser Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich und verhält sich gegen Alkalien den Eigenschaften des Tetranitrofluoresceïns entsprechend.

Reduktion des Di- und Tetranitrofluoresceïns.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Dinitrofluoresceïn auf Zusatz von Salzsäure mit Zinn, so färbt sich dieselbe anfangs dunkler

und schließlich hellgelb. Nach dem Entfernen des Zinns mit H_2S und Konzentrieren der salzsäurehaltigen Flüssigkeit erhält man sehr feine grünlichgraue Nadeln, welche wahrscheinlich das salzsaure Diamidofluoresceïn sind. Dieser Körper läßt sich ohne Veränderung aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisieren, gibt mit $PtCl_4$ ein leicht zersetzbares Doppelsalz und löst sich in Alkalien mit schön kirschroter Farbe. Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der Kristalle gibt mit salpetrigsaurem Kali einen gelben Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen aus Aceton umkristallisiert wurde. Man erhält so eine allerdings nur geringe Menge sehr feiner, gelber, seideglänzender Nadeln, welche sich in verdünnter Kalilauge mit hellrotbrauner Farbe und sehr starker dunkelgrüner Fluorescenz lösen.

Das Tetranitrofluoresceïn wird leicht durch Zinn und Salzsäure reduziert; nach dem Entfernen des Zinns erhält man ein salzsaures Amidoderivat, welches zwar kristallisiert, sich aber leicht unter Braunfärbung zersetzt. In Alkalien ist es mit prachtvoll blauvioletter Farbe löslich.

In Schwefelammonium löst sich das Tetranitrofluoresceïn leicht mit braunroter Farbe, die beim Erhitzen in ein schönes Violett übergeht, das auch bei anhaltendem Kochen unverändert bleibt. Aus der konzentrierten Lösung fällen Säuren einen braunen Niederschlag, der von Äther aufgenommen wird; nach dem Verdunsten desselben erhält man lange, braune Nadeln, welche sich in Alkali mit violetter Farbe lösen und Seide schmutzig-violett färben.

Einwirkung von Brom auf Fluoresceïn.

Fügt man 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Fluoresceïn, welches in Eisessig oder Alkohol suspendiert ist, so löst sich sofort alles mit brauner Farbe auf. Die Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer additionellen Verbindung, da bei genügender Konzentration nach einiger Zeit ein in kaltem Eisessig schwer lösliches Substitutionsprodukt sich ausscheidet. Setzt man 2 Mol. Brom hinzu, so bildet sich Dibromfluoresceïn, bei Anwendung von 4 Mol. Tetrabromfluoresceïn; ein Tribromfluoresceïn scheint sich unter diesen Bedingungen nicht zu bilden, es wurde wenigstens bei Anwendung von 3 Mol. Brom nur ein Gemenge des Di- und Tetrasubstitutionsprodukts erhalten.

Monobromfluoresceïn.

Trockenes Fluoresceïn wird in der vierfachen Menge Eisessig suspendiert und dazu auf einmal eine 20proz. Lösung von Brom in Eisessig, welche die 1 Mol. entsprechende Menge Brom enthält, hinzugefügt. Die braune, klare Flüssigkeit erstarrt nach einigen Minuten zu einem Brei gelbroter, amorpher Körner; nach dem Absaugen der Mutterlauge wurde mit verdünnter Essigsäure gewaschen und bei gelinder

Temperatur getrocknet. Die so erhaltene gelbrote, amorphe Substanz löst sich in verdünnten Alkalien mit rötlicher Farbe und matter, grüner Fluorescenz; sie ist in Alkohol, Holzgeist und Aceton sehr leicht löslich, in kaltem Eisessig ziemlich schwer, in heißem leicht, in Äther schwer löslich, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Aus der Lösung in Eisessig wird sie durch Wasser gefällt, konnte aber auf keine Weise kristallisiert erhalten werden. Ebensowenig war es möglich, den Körper durch die Darstellung der Acetylverbindung zu reinigen, da er beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine klebrige Masse verwandelt wurde, aus der Alkohol nur eine ganz geringe Menge einer fein kristallinischen Substanz ausschied, die sich wie eine Acetylverbindung verhielt. Dieselbe war unlöslich in verdünnten Alkalien, gab beim Kochen damit eine blaue Lösung wie die ursprüngliche Substanz. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper Monobromfluoresceïn, wäre es ein Gemenge von Fluoresceïn und Dibromfluoresceïn, so hätten die Acetylverbindungen in kristallisierter Form erhalten werden müssen.

Dibromfluoresceïn.

Mischt man nach der oben angegebenen Weise 1 Mol. Fluoresceïn mit 2 Mol. Brom, so resultiert gleichfalls eine klare, braune Lösung, welche nach wenigen Minuten erstarrt. Die gelbrote, körnige Masse, mit Essigsäure gewaschen und getrocknet, wurde in etwas Alkohol gelöst, die filtrierte Lösung mit Eisessig versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es scheiden sich dabei rotbraune, derbe Nadeln mit tief dunkelgrünem Glanz ab, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet werden.

Das Dibromfluoresceïn ist in kristallisiertem Zustande schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Essigäther; in Alkalien löst es sich leicht mit rotgelber Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz; beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit erst violett, dann blau, während die Fluorescenz dunkelgrün wird. Die Substanz schmilzt bei 260 bis 270°. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sie sich ähnlich wie Tetrabromfluoresceïn.

Diacetyldibromfluoresceïn.

Die Acetylverbindung des Dibromfluoresceïns entsteht sehr leicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wird auf Zusatz von Alkohol in farblosen Nadeln abgeschieden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3314 g Substanz gaben 0,6100 CO_2 und 0,0748 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_8Br_2O_3(OCOCH_3)_2$	Gefunden
C	50,01	50,18
H	2,44	2,54

Die Substanz färbt sich gegen 180° rot und schmilzt bei 208 bis 210°.

Tetrabromfluoresceïn (Eosin).

Die Bromierung des Fluoresceïns kann in Alkohol oder Eisessig vorgenommen werden; bei Anwendung des letzteren verfährt man nach der oben beschriebenen Methode. 1 Mol. Fluoresceïn wird mit der vierfachen Menge Eisessig gemischt und eine 20proz. Lösung von Brom in Eisessig hinzugefügt. Nach einigem Stehen kristallisiert das Tetrabromfluoresceïn in gelbroten Kristallen heraus. Wählt man Alkohol als Lösungsmittel, so trägt man die berechnete Menge Brom unter Vermeidung zu starker Erhitzung in das Gemenge von Alkohol und Fluoresceïn ein. Verfährt man dabei zu langsam, so kristallisiert Dibromfluoresceïn aus, welches sich dadurch der weiteren Einwirkung des Broms entzieht. Gereinigt wird das Tetrabromfluoresceïn am besten durch Vermittelung des Kalisalzes. Aus der wässerigen Lösung des umkristallisierten Salzes fällen Mineralsäuren das reine Tetrabromfluoresceïn als rotgelben, amorphen Niederschlag; dieser wird getrocknet, zerrieben und durch längeres Kochen mit der sechzigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst; man destilliert den Alkohol ab, bis reichlich Kristalle sich ausscheiden und läßt erkalten, wobei noch weitere Ausscheidung stattfindet; oder man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Tetrabromfluoresceïnkaliums mit Äther, welcher die frisch gefällte Substanz leicht aufnimmt, destilliert einen Teil des Äthers ab und läßt verdunsten.

Das auf die eine oder andere Weise in kristallisiertem Zustande erhaltene Tetrabromfluoresceïn ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich als das amorphe. Die Lösung ist rotgelb und fluoresciert nicht; die geringste Spur von Alkali ruft aber eine gelbgrüne Fluorescenz hervor. In siedendem Eisessig ist es mit derselben Farbe sehr wenig löslich, in Chloroform und Benzol fast unlöslich; in Wasser ist sowohl das kristallisierte, wie amorphe fast gar nicht löslich.

Die eben beschriebenen, aus Alkohol erhaltenen Kristalle bestehen aus einer Verbindung des Tetrabromfluoresceïns mit Alkohol. Alkoholfreie Kristalle erhält man in folgender Weise: Man versetzt eine siedende alkoholische Lösung mit so viel Wasser, daß eine bleibende Trübung entsteht, fügt etwas Salzsäure hinzu und erhitzt von neuem bis zum Sieden, die Flüssigkeit klärt sich auf und es beginnt eine reichliche Ausscheidung von matt fleischfarbenen Kristallen, welche aus reinem Tetrabromfluoresceïn bestehen.

0,5697 g Substanz gaben 0,7751 CO_2 und 0,0686 H_2O.
0,1395 „ „ „ 0,0689 Br.

	Berechnet für $C_{20}H_8Br_4O_5$	Gefunden
C	37,03	37,11
H	1,25	1,32
Br	49,38	49,39

Die aus Alkohol erhaltenen Kristalle ergaben folgende Zahlen:

I. 0,5050 g Substanz gaben 0,7149 CO_2 und 0,0994 H_2O.
II. 0,3973 „ „ „ 0,5608 CO_2 „ 0,0812 H_2O.
III. 0,0621 „ „ „ 0,0287 Br.

	Berechnet für $C_{20}H_8Br_4O_5 + C_2H_6O$	Gefunden I	II	III
C	38,32	38,59	38,49	—
H	2,01	2,19	2,25	—
Br	46,09	—	—	46,21

Der Alkohol geht bei 100° fort, die Formel $C_{20}H_8Br_4O_5 + C_2H_6O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	II	III
Verlust	7,09	6,75	6,56	6,50

Salze des Tetrabromfluoresceïns.

Das Tetrabromfluoresceïn ist eine ziemlich starke zweibasische Säure; die Salze werden zwar durch Mineralsäuren zersetzt, durch Essigsäure aber nur unvollkommen. Es entspricht dies ganz der oben aufgestellten Formel für das Fluoresceïn, indem die beiden darin angenommenen Hydroxyle, welche einen phenolartigen Charakter haben, durch den Eintritt von vier Bromatomen stark saure Eigenschaften bekommen. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erden schwer und die der schweren Metalle fast unlöslich.

Tetrabromfluoresceïnkalium. — Man erhält dieses Salz durch Zusammenbringen von überschüssigem Tetrabromfluoresceïn mit Kalilauge; nach dem Filtrieren wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark konzentriert und zur Kristallisation gestellt. Es scheidet sich dabei die Kaliumverbindung in zusammengewachsenen, undeutlich ausgebildeten, meist prismatischen, undurchsichtigen Kristallen aus, welche eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Dies ist das unter dem Namen „wasserlösliches Eosin“ bekannte Handelsprodukt. Die Kristalle enthalten 6 Mol. Kristallwasser, welche bei 120° fortgehen. Die Formel $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6\,H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	12,97	12,91

Zum Umkristallisieren verfährt man am besten so, daß man 100 Tle. Kalisalz in 50 Tln. Wasser unter gelindem Erwärmen löst, mit 100 Tln. Alkohol versetzt, filtriert und stehen läßt. Das Salz scheidet sich hierbei in prachtvollen, großen, zusammengewachsenen Blättern aus, welche in durchfallendem Licht rot sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen; das Pulver ist rot.

Herr Prof. Groth hat die Güte gehabt, über die Kristallform folgende Mitteilung zu machen:

Kleine, rhomboederähnliche, rot durchscheinende Kristalle von grüner Oberflächenfarbe.

Kristallsystem: triklinisch.

Beobachtete Flächen: $0P = c$, $\infty\breve{P}\infty = b$, $\infty\bar{P}\infty = a$, die miteinander folgende Winkel bilden:

$b:c = 72\frac{1}{2}$ bis $73°$,
$a:c = 69°$,
$a:b = 58$ bis $59\frac{1}{2}°$.

Zwischen b und c liegt ein rechtes, oberes Hemidoma, das mit b und c die Winkel 120° resp. 133° bildet.

Die Kristalle enthalten 5 Mol. Kristallwasser, die Formel $C_{20}H_6Br_4K_2O_5 + 5\,H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	11.05	11.25

Die Analyse des wasserhaltigen Salzes ergab:

0.7080 g Substanz gaben 0.7608 CO_2 und 0.1560 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4K_2O_5 + 5\,H_2O$	Gefunden
C	29.48	29.30
H	1.96	2.44

Aus der Lösung des Salzes in heißem, absolutem Alkohol scheiden sich beim Erkalten kleine, rotbraune, zu Büscheln vereinigte Kristalle aus, welche eine grüngelbe Oberflächenfarbe besitzen und vermutlich 1 Mol. Kristallalkohol enthalten. Sie erlitten nämlich beim Trocknen bei 120° einen der Formel $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + C_2H_6O$ entsprechenden Verlust:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	5.97	6.28

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.0961 g Substanz gaben [illegible] Br
0.1194 „ „ „ [illegible] SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4K_2O_5$	Gefunden
Br	[illegible]	44.14
K	[illegible]	[illegible]

Beim schnellen Eintrocknen der wässerigen Lösung bleibt das Tetrabromfluoresceinkalium als amorpher Firnis zurück, mit sehr lebhaftem, gelbgrünem Metallglanz.

Das Salz ist in 2 Tln. Wasser löslich, von absolutem Alkohol wird es schwer aufgenommen. Die konzentrierte wässerige Lösung ist dunkelgelbrot, in dünnen Schichten rosa, ohne Fluorescenz; in verdünnterem Zustande ist sie rotgelb mit stark grüngelber Fluorescenz, bei sehr starker Verdünnung zeigt sich auch bei dicken Schichten im

durchfallenden Licht die Rosafärbung mit verhältnismäßig sehr starker Fluorescenz. Das Absorptionsspektrum der äußerst verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Grün.

Die alkoholische Lösung zeigt ähnliche Farbenerscheinungen, nur viel stärkere, gelbgrüne Fluorescenz. Setzt man zu einer verdünnten, wässerigen oder alkoholischen Lösung eine Mineralsäure, so verschwindet das Spektrum des Kalisalzes, bei Anwendung von Essigsäure bleibt es aber bestehen. Ebenso fällt Essigsäure aus einer konzentrierten, wässerigen Lösung das Tetrabromfluoresceïn nur sehr unvollständig. Eine sehr verdünnte, wässerige Lösung, welche 1 Tl. wasserhaltiges Salz auf 150 Tle. Wasser enthält, verhält sich folgendermaßen gegen Lösungen von Metallsalzen:

Kein Niederschlag:

$MgSO_4$.

Kristallinische Ausscheidung:

$CaCl_2$, beim schnellen Einkochen Kristalle.

$BaCl_2$, desgleichen.

$CdSO_4$, nach 12 Stunden schön ausgebildete Kristalle.

$Ni(NO_3)_2$, nach Wochen Kristalle.

$HgCl_2$, sogleich kristallinischer Niederschlag, nach längerem Stehen deutliche Kristalle, Gemisch von roten und gelben.

Amorphe Niederschläge:

Rot: $AgNO_3$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $Pb(NO_3)_2$.

Rotbraun: $CuSO_4$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$.

Rotgelb: Alaun, $ZnSO_4$, $SnCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $MnSO_4$, $Bi(NO_3)_3$.

Ammoniumsalz. — Beim Konzentrieren einer Lösung von Tetrabromfluoresceïn in alkoholischem Ammoniak erstarrt der Rückstand zu einem Kristallbrei aus feinen, roten Nadeln, welche beim Trocknen ihre Zusammensetzung ändern und daher nicht genau analysiert werden konnten.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4O_5(NH_4)_2$	Gefunden
C	35,19	35,61
H	2,06	2,93
Br	46,92	41,84
N	4,10	3,70

Baryumsalz. — Lösungen von 2 Tln. Kaliumsalz und 1 Tl. Chlorbaryum, welche im ganzen 60 Tle. Wasser enthalten, werden gemischt und zum Sieden erhitzt, bis reichliche Ausscheidung von Kristallen stattgefunden. Nach dem Erkalten filtriert man die Mutterlauge ab, dampft diese weiter ein und wäscht die erhaltenen Kristalle mit Wasser aus. Die Lösung ist gelbrot, grün fluorescierend. Die Kristalle er-

scheinen unter der Lupe als rhombische Tafeln, in durchfallendem Licht gelbrot, in reflektiertem Licht glänzend grün. (Bei einer zweiten Darstellung wurden neben den tafelförmigen Kristallen auch vereinzelte prismatische, sternförmig gruppierte Kristalle ausgeschieden.) Das Salz enthält 2 Mol. Kristallwasser.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{20}H_6Br_4O_5Ba + 2H_2O$	I	II	III
$2H_2O$	4,39	4,39	4,50	4,54

Bei 120° getrocknet:

I. 0,1604 g Substanz gaben 0,0654 Br.
II. 0,2571 „ „ „ 0,0769 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{20}H_6Br_4O_5Ba$	I	II
Br	40,88	40,77	—
Ba	17,49	—	17,58

In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Calciumsalz. — Beim Vermischen einer Lösung von Chlorcalcium und dem Kaliumsalz scheidet sich nichts ab; beim Verdunsten im Vakuum kristallisieren kleine, gelbrote Nadeln aus, mit schwachem, grünem Glanz.

Die Zusammensetzung ist:



$$C_{20}H_6Br_4O_5Ca + \frac{1}{2}H_2O,$$

bei 120° getrocknet, ergaben die Kristalle:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	1,3	1,1

Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1112 g Substanz gaben 0,0518 Br.
0,1516 „ „ „ 0,0291 SO_4Ca.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_6Br_4O_5Ca$	
Br	46,64	46,64
Ca	5,83	5,64

In Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

Cadmiumsalz. — Vermischt man konzentrierte Lösungen von Kaliumsalz und schwefelsaurem Cadmium, so scheidet sich ein gelbroter, amorpher Niederschlag aus, bei genügender Verdünnung bleibt die Flüssigkeit klar und setzt nach mehrtägigem Stehen sehr schön ausgebildete, prächtig glänzende Kristalle ab. Unter der Lupe erscheinen sie in Form sechsseitiger Tafeln, sind in durchfallendem Lichte gelbbraun und zeigen auffallenden, starken, grünlichgelben Metallglanz; beim Erhitzen auf 100° werden sie rein grün und verlieren Kristallwasser.

Silbersalz. — Vermischt man eine Lösung des Kaliumsalzes in der fünfzigfachen Menge Wasser mit einer Lösung von Silbernitrat, so

fällt das Silbersalz als dunkelroter, amorpher Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit Wasser nach dem Verdrängen der Salzlösung mit mattroter Farbe allmählich löst. Nach dem Trocknen im Vakuum bildet der Niederschlag eine lebhaft grünglänzende Masse, welche beim Zerreiben ein braunrotes Pulver gibt und nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol löslich ist. Mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erwärmt, löst es sich beträchtlich und kristallisiert in mikroskopisch kleinen, undeutlich ausgebildeten, prismatischen Kristallen von fast schwarzer Farbe, in dünnen Schichten rot durchscheinend. Es findet hierbei aber eine teilweise Zersetzung statt.

Bei 120° verliert der im Vakuum getrocknete Niederschlag 1 Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Verlust	2,04	2,07	2,21

Das wasserfreie Salz gab, der Formel



$$C_{20}H_6Br_4O_5Ag_2$$

entsprechend, folgende Zahlen:

0,1067 g Substanz gaben 0,0397 Br.
0,1840 „ „ „ 0,0457 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Br	37,12	37,20
Ag	25,06	24,83

Bleisalz. — Neutrales, essigsaures Blei gibt mit der Lösung des Kaliumsalzes einen roten, amorphen Niederschag, welcher beim Eintrocknen eine stark grünglänzende Oberfläche erhält und in Wasser und Alkohol etwas löslich ist. Derselbe ist ein basisches Salz und besitzt, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung:



$$C_{20}H_6Br_4O_5(PbOH)_2.$$

0,1825 g Substanz gaben 0,0519 Br.
0,1644 „ „ „ 0,0878 SO_4Pb.

	Berechnet	Gefunden
Br	29,25	28,43
Pb	37,84	36,5

Bei Anwendung von Bleinitrat erhält man einen Niederschlag von gleichem Aussehen, welcher nahezu die Zusammensetzung des neutralen Salzes besitzt.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4O_5Pb$	Gefunden I	Gefunden II
Pb	24,27	26,40	26,30

Äther des Tetrabromfluoresceïns.

Das Tetrabromfluoresceïn gibt saure und neutrale Äther und zwar merkwürdigerweise zwei isomere, saure Äther, einen roten und einen farblosen.

Rotes Monoäthyltetrabromfluoresceïn (Erythrin).

Erhitzt man Tetrabromfluoresceïnkalium mit der fünfzehnfachen Menge Alkohol und der für die Bildung des neutralen Äthers berechneten Menge von ätherschwefelsaurem Kalium vier bis fünf Stunden auf 140 bis 150°, so ist nach dem Erkalten der Inhalt des Rohres vollständig zu einer Gallerte erstarrt, in welcher große, stark grünglänzende Kristalle eingelagert sind. Beim Zusatz von Wasser löst sich alles bis auf diese Kristalle. Die wässerige, abfiltrierte Flüssigkeit gibt mit Säuren einen rotgelben Niederschlag, der durch sein Verhalten gegen Alkali, die Farbe der alkalischen Lösung und durch seine Schwerlöslichkeit in Eisessig und Chloroform als Tetrabromfluoresceïn erkannt wurde. Die in der Röhre enthaltenen Kristalle, mit Wasser gewaschen, erwiesen sich als das Kaliumsalz des Erythrins. Die Ausbeute betrug 60 Proz. des angewandten Tetrabromfluoresceïnkaliums; der Rest wurde in unverändertem Zustande wieder gewonnen.

Zur Abscheidung des Erythrins löst man das Kaliumsalz in 50proz. Alkohol und versetzt mit Essigsäure. Bei Anwendung einer konzentrierten Lösung scheidet es sich als rotgelber, amorpher Niederschlag ab; eine verdünnte, z. B. 1proz. Lösung bleibt klar und liefert beim Verdunsten große, büschelförmig vereinigte Nadeln von roter Farbe und lebhaft grünem Metallglanz.

Das Erythrin bildet sich auch bei Einwirkung von Bromäthyl auf Tetrabromfluoresceïnkalium in alkoholischer Lösung, indessen ist die Reaktion weniger glatt. Das Kaliumsalz wurde mit 2 Mol. Bromäthyl und dem zehnfachen Gewicht Alkohol drei bis vier Stunden auf 120° erhitzt; es hatte sich eine reichliche Menge von roten Kristallen abgeschieden, welche durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol in derbe, warzige Kristalle, welche sich als Erythrin zeigten, und eine andere Substanz zerlegt werden konnten, die vielleicht unreiner Diäthyläther war. In dem flüssigen Teil des Röhreninhalts fand sich eine Spur des gelben Monoäthyläthers und ein Körper, der sich ähnlich wie Tetrabromfluoresceïn verhielt, aber in Chloroform und Alkohol leicht löslich war. Der Körper kristallisierte zwar sehr gut, wurde aber nur in so geringer Menge erhalten, daß eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Die Analyse des nach beiden Methoden dargestellten Erythrins ergab folgende Zahlen:

I. 0,2082 g der mit ätherschwefelsaurem Kali dargestellten Substanz gaben 0,2959 CO_2 und 0,0339 H_2O.
0,2275 g derselben Substanz gaben 0,1074 Br.
II. 0,2200 „ „ „ „ 0,3126 CO_2 und 0,0392 H_2O.
III. 0,1837 „ der mit Bromäthyl dargestellten Substanz gaben 0,2615 CO_2 und 0,0290 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4O_3<^{OC_2H_5}_{OH}$	Gefunden I	II	III
C	39,05	38,76	38,75	38,82
H	1,76	1,80	1,98	1,75
Br	47,33	47,25	—	—

Das Erythrin löst sich in Alkohol bei längerem Sieden reichlich mit rotgelber Farbe, die auch beim Verdünnen gelb bleibt [1]), es kristallisiert beim Erkalten in roten, warzigen Kristallen aus; in Chloroform ist es bedeutend leichter löslich und scheidet sich daraus in derselben Form ab; in warmem Eisessig ist es leicht löslich; löst man es in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol, setzt Wasser bis zur Trübung hinzu und erhitzt, so scheiden sich sehr schöne, rote Kristalle ab.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150° wird Tetrabromfluoresceïn ganz glatt regeneriert.

Erythrinkalium ist in Wasser und absolutem Alkohol sehr schwer löslich, dagegen in 50proz. Alkohol beim Erwärmen leicht. Die konzentrierte Lösung ist gelblichrot, beim Verdünnen wird sie erst rotgelb, dann rosa mit schön gelbgrüner Fluorescenz, welche in der alkoholischen Lösung besonders stark ist, ein Verhalten, welches dem des Tetrabromfluoresceïnkaliums ganz ähnlich ist; auch die Absorptionsspektra stimmen im wesentlichen überein. Der Hauptunterschied in optischer Beziehung ist das reichlichere Auftreten von violetten Tönen in der verdünnten Lösung; dem entsprechend färbt auch Erythrin Wolle und Seide mehr violett als Eosin.

Das Salz kristallisiert in schön ausgebildeten Formen, die anscheinend Rhomboeder sind, von sehr starkem, grünem Metallglanz, das Pulver ist dunkelrosa und nimmt beim Reiben sehr leicht grünen Metallglanz an.

Beim Trocknen bei 120° verloren die mit ätherschwefelsaurem Kali dargestellten Kristalle 2,83 Proz. Wasser. Für 1 Mol. Wasser berechnet sich 2,46 Proz. Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,3536 g Substanz gaben 0,4805 CO_2 und 0,0524 H_2O. Im Platinschiff blieb zurück 0,0639 g KBr.
0,2014 g Substanz gaben 0,0906 Br.
II. 0,2350 „ „ „ 0,0296 K_2SO_4.
III. 0,2784 „ „ „ 0,0359 K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4O_3{<}^{-OC_2H_5}_{-OK}$	Gefunden I	II	III
C	36,97	37,06	—	—
H	1,54	1,64	—	—
Br	44,82	45,00	—	—
K	5,60	5,93	5,65	5,77

In einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Alkali und verdünnter Kalilauge ist das Erythrin sehr wenig löslich; beim Kochen mit

[1]) Um die optischen Eigenschaften des freien Erythrins und ähnlicher Substanzen in Lösung zu erkennen, muß man immer eine Spur einer Mineralsäure hinzufügen, da die geringste Menge von Alkali hinreicht, Farbenveränderungen zu bewirken.

letzterer tritt allmählich Lösung ein, zu gleicher Zeit beginnen aber auch die Farbenveränderungen, welche das Tetrabromfluoresceïn unter denselben Umständen zeigt.

Erythrinsilber. — Die Lösung des Erythrinkaliums in verdünntem Alkohol gibt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der im auffallenden Licht rot, im durchfallenden prächtig violett ist; beim Erwärmen oder beim Stehen in der Flüssigkeit wird er kristallinisch und zeigt im trockenen Zustande grünen Metallglanz, im durchfallenden Licht eine intensiv blaue Färbung; die Strichfarbe ist rotviolett.

Erythrinblei. — Bleiacetat erzeugt in einer Lösung des Erythrinkaliums einen amorphen Niederschlag, der wie das Silbersalz im auffallenden Licht rot, im durchfallenden Licht violett ist.

Farbloses Monoäthyltetrabromfluoresceïn.

Bei der Einwirkung von Bromäthyl oder Jodäthyl auf Tetrabromfluoresceïnsilber wird neben dem Diäthyläther nicht Erythrin, sondern der isomere Monoäthyläther gebildet. Erhitzt man das Silbersalz mit einem Überschuß von Jodäthyl und der 20fachen Menge Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so ist nach drei bis vier Stunden die Umsetzung beendet. Nach dem Erkalten scheiden sich an den Wänden der Röhre reichlich Kristalle aus. Zur Trennung der beiden Ätherarten kocht man mehrmals mit Alkohol aus, die ersten Auszüge geben hauptsächlich den Monoäthyläther in gelben, haarfeinen Nadeln, die folgenden rote Kristalle des Diäthyläthers; der Rückstand wird auf den Diäthyläther verarbeitet. Die gelben Nadeln werden mit 50proz. Alkohol, der eine genügende Menge von Kali enthält, gekocht. Dabei löst sich hauptsächlich der Monoäthyläther auf, während der Diäthyläther zum größten Teil zurückbleibt; auf Zusatz von Essigsäure zu der so weit mit verdünntem Alkohol versetzten Lösung, daß dieselbe beim Kochen nicht gefällt wird, scheiden sich aus der warm gehaltenen Flüssigkeit feine, gelbe Nadeln aus, die bei Wiederholung der Operation farblos erhalten werden können. Die Substanz ist in kochendem Alkohol sehr schwer, in Eisessig etwas leichter löslich; Alkalien färben die ganz schwach gelbliche Lösung hellgelb. Essigsaures Blei und salpetersaures Silber geben damit gelblichweiße Niederschläge. In wässerigem kohlensaurem Natron löst sich die Substanz in sehr geringer Menge mit gelber Farbe, Säuren fällen sie daraus in amorphen Flocken; wässerige Kalilauge verhält sich ebenso.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz ohne Zersetzung löslich, in der Wärme wird Tetrabromfluoresceïn gebildet. Beim längeren Kochen mit verdünnter wässeriger oder alkoholischer Lauge treten die Farbenerscheinungen ein, welche das Tetrabromfluoresceïn unter diesen Umständen zeigt.

Die bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,3268 g Substanz gaben 0,4719 CO_2 und 0,0607 H_2O.
II. 0,2743 „ „ „ 0,3914 CO_2 „ 0,0579 H_2O.
III. 0,1045 „ „ „ 0,1504 CO_2 „ 0,0204 H_2O.
0,1677 „ „ „ 0,0789 Br.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4O_3{<}^{-OC_2H_5}_{-OH}$	Gefunden I	II	III
C	39,05	39,38	38,92	39,25
H	1,76	2,06	2,34	1,95
Br	47,33	—	—	47,08

Die Existenz zweier isomerer Monoäthyläther beweist, daß die beiden Hydroxylgruppen nicht dieselbe Stellung haben; ob diese Verschiedenheit auf dem unsymmetrischen Eintritt der vier Bromatome, oder auf einer unsymmetrischen Struktur des Fluoresceïns selbst beruht, muß dahingestellt bleiben. Wenn das letztere der Fall sein sollte, so müßte die Phtalsäure in verschiedener Weise in die beiden Resorcinmoleküle eingreifen, und es würde dadurch auch die Entstehung eines isomeren Fluoresceïns, welches den in Alkohol leicht löslichen Teil des Rohfluoresceïns ausmacht, seine Erklärung finden.

Diäthyltetrabromfluoresceïn.

Der Diäthyläther bildet sich sowohl direkt aus dem Tetrabromfluoresceïn bei Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl, als auch aus dem roten Monoäthyläther unter denselben Umständen. Um ihn aus dem farblosen Monoäthyläther darzustellen, fehlte es an Material.

Der bei der Darstellung des farblosen Monoäthyläthers erhaltene, aus einem Gemenge von Brom- oder Jodsilber mit dem Diäthyläther bestehende Rückstand wird mit Chloroform ausgezogen; die daraus erhaltenen Kristalle werden mehrmals mit einer Lösung von Kali in 50prozentigem Alkohol ausgekocht und aus Chloroform umkristallisiert.

Die Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2236 g Substanz gaben 0,3282 CO_2 und 0,0470 H_2O.
II. 0,2217 „ „ „ 0,3278 CO_2 „ 0,0456 H_2O.
III. 0,1691 „ „ „ 0,0795 Br.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4H_3{<}^{-OC_2H_5}_{-OC_2H_5}$	Gefunden I	II	III
C	40,90	40,27	40,32	—
H	2,27	2,33	2,23	—
Br	45,45	—	—	47,01

Der Diäthyläther kristallisiert in kleinen, sehr deutlich ausgebildeten Kristallen, welche scheinbar Rhomboeder sind und eine rote Farbe besitzen. Er ist in Alkohol und Äther sehr schwer mit gelblicher Farbe, in Chloroform und Eisessig leicht mit rotgelber Farbe löslich und kann daraus in Kristallen erhalten werden. Von einer wässerigen Lösung kohlensaurer oder ätzender Alkalien wird er selbst bei anhaltendem Kochen nicht angegriffen; alkoholische Lauge löst ihn beim Erhitzen lang-

sam und zersetzt ihn dann wie die anderen Äther. Konzentrierte Schwefelsäure gibt beim Erhitzen Tetrabromfluoresceïn.

Erythrinsilber, mit Bromäthyl und der zehnfachen Menge Alkohol auf 120° erhitzt, gibt nach dem Erkalten eine reichliche Ausscheidung von Kristallen, welche größtenteils aus demselben Diäthyläther bestehen, welcher soeben beschrieben worden ist; nebenbei wurde eine sehr geringe Menge des farblosen Monoäthyläthers erhalten; ob dieser letztere durch Umlagerung entstanden, oder ob er schon in dem angewendeten Erythrin vorhanden gewesen, kann nicht mit Bestimmtheit angegeben werden.

Monomethyltetrabromfluoresceïn (Methylerythrin).

Dieser Äther gleicht in seinem Verhalten durchaus der entsprechenden Äthylverbindung; in Alkohol ist er schwer löslich, in Chloroform ziemlich leicht und kristallisiert daraus in feinen Nadeln oder gut ausgebildeten, kleinen, roten Kristallen mit grüner Oberflächenfarbe.

Bei 100° getrocknet, gab er folgende Zahlen:

0,2172 g Substanz gaben 0,3006 CO_2 und 0,0335 H_2O.
0,2075 „ „ „ 0,0987 Br.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4O_3{<}^{-OCH_3}_{-OH}$	Gefunden
C	38,06	37,74
H	1,51	1,71
Br	48,34	48,46

Acetyltetrabromfluoresceïn.

Tetrabromfluoresceïn wird beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid auf 140° leicht in die Acetylverbindung übergeführt, welche sich zum Teil sogleich in farblosen Nadeln abscheidet, zum Teil aus der Mutterlauge auf Zusatz von Alkohol erhalten wird. Die Acetylverbindung ist in Alkohol, Aceton, Holzgeist und Essigäther schwer löslich, bedeutend leichter in siedendem Benzol und Chloroform, aus denen man sie leicht umkristallisieren kann. Sie schmilzt bei 278°, wird aber gegen 180° schon rot. Durch wässerige Lauge wird der Körper sehr schwer zersetzt, alkoholische spaltet ihn dagegen leicht.

Chlorid des Tetrabromfluoresceïns.

Erhitzt man Tetrabromfluoresceïn mit dem gleichen Gewicht PCl_5 auf 100°, so schmilzt das Gemisch unter lebhafter Salzsäureentwickelung. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaktion vollendet; die Masse wird mit Wasser und verdünnter Lauge ausgekocht und in der 70fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei 150° gelöst, die rotgelbe Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Asbest filtriert und mit dem dreifachen Volumen Alkohol vermischt, wodurch eine milchige Trübung entsteht.

Man erhitzt die Flüssigkeit sofort zum Sieden und setzt unter fortwährendem Kochen so viel Wasser hinzu, bis die Kristallisation beginnt.

Das Chlorid wird so in fast farblosen, feinen Nadeln erhalten, welche, bei 120° getrocknet, folgende Zahlen gaben:

0,2367 g Substanz gaben 0,3024 CO_2 und 0,0204 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_6Br_4O_3Cl_2$	Gefunden
C	35,04	34,84
H	0,88	0,95

Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich, nur von konzentrierter Schwefelsäure wird es, wie angegeben, ziemlich leicht aufgenommen, Wasser fällt es daraus in amorphen Flocken. Beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten kristallinisch und sublimiert bei höherer Temperatur.

Der Körper ist gegen Alkalien sehr beständig, siedende konzentrierte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Rotfärbung, Äther extrahiert aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit gelber Farbe einen Körper, der sich in Alkalien violett löst und wahrscheinlich ein Anthrachinonderivat ist.

Einwirkung von Alkalien auf Tetrabromfluoresceïn.

Tetrabromfluoresceïnkalium ist sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung sehr beständig; in letzterer konnte es sogar ohne Veränderung auf 170° erhitzt werden. Überschüssiges Alkali dagegen verändert es sehr leicht; beim Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge geht die gelbrote Farbe der Flüssigkeit durch schmutzig Violett in ein intensives Blau über; bei längerem Erhitzen verschwindet das Blau wieder und es treten nacheinander Grün, schmutzig Grün, Rotbraun und endlich Hellgelb auf. Die dabei stattfindenden chemischen Vorgänge entsprechen ganz dem Verhalten des Fluoresceïns unter denselben Bedingungen. Es wird zuerst ein Molekül Wasser aufgenommen und dann ein Molekül gebromtes Resorcin abgespalten; nur treten diese Veränderungen schon bei 100° ein, während beim Fluoresceïn viel höhere Temperaturen erforderlich sind.

Hydrat des Tetrabromfluoresceïns.

Zur Darstellung des Hydrats eignet sich die alkoholische Lauge besser als die wässerige; man löst Tetrabromfluoresceïnkalium in der doppelten Menge Wasser unter Erwärmen auf und setzt 10 Tle. möglichst konzentrierter Kalilauge hinzu, wodurch ein rotgelber Niederschlag entsteht. Erhitzt man auf dem Wasserbade, so ist nach 15 Minuten etwa der Niederschlag gelöst und die Flüssigkeit hat eine intensiv blaue Farbe angenommen, welche auch bei starker Verdünnung erhalten bleibt und von einer äußerst starken, dunkelgrünen Fluorescenz begleitet ist. Beim Stehen an der Luft färbt sich die verdünnte Lösung bald rötlich,

die konzentrierte bleibt blau. Aus der etwas verdünnten Flüssigkeit fällen Mineralsäuren einen schwach rötlichgelben Niederschlag, der sich in Alkalien wieder mit blauer Farbe löst; derselbe löst sich leicht in Eisessig, Wasser fällt daraus einen rötlichgelben, kristallinischen Niederschlag. Obgleich die Substanz wegen ihrer Veränderlichkeit nicht analysiert werden konnte, so ist es doch ihrem Verhalten nach im höchsten Grade wahrscheinlich, daß sie dem unter denselben Bedingungen entstehenden Hydrat des Dinitrofluoresceïns entsprechend zusammengesetzt ist und daher die Formel:



$$C_{20}H_6Br_4O_5 + H_2O$$

besitzt. Die Acetylverbindung konnte bisher nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

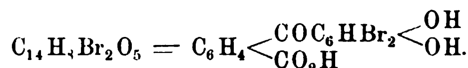
Dibrommonoresorcinphtaleïn.

Erhitzt man die durch Behandeln von Tetrabromfluoresceïnkalium in konzentrierter Lauge erhaltene blaue Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbade, so geht die Farbe bei kleineren Mengen in Gelb, bei größeren in Rotgelb über. Schneller geht die Umwandlung vor sich, wenn man das Kaliumsalz mit der 20fachen Menge 50proz. Natronlauge auf 140° erhitzt. Man verdünnt die rotgelbe Flüssigkeit stark mit Wasser und neutralisiert langsam mit verdünnter Salzsäure. Man gewinnt so einen schmutziggelben Niederschlag, der sich nach einigen Stunden vollständig abgesetzt hat. Zur Reinigung löst man ihn in Sodalösung, filtriert und fällt wieder mit Salzsäure. Der getrocknete Niederschlag wird in heißem Alkohol gelöst und diesem Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Bei weiterem Aufkochen klärt sich die Flüssigkeit auf und es beginnt plötzlich eine reichliche Ausscheidung von kleinen, fast farblosen Kristallen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,3904 g Substanz gaben 0,5713 CO_2 und 0,0690 H_2O.
II. 0,2559 „ „ „ 0,3777 CO_2 „ 0,0466 H_2O.
0,2575 „ „ „ 0,0987 Br.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



$$C_{14}H_8Br_2O_5 = C_6H_4<\begin{matrix}COC_6HBr_2<\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}\\CO_2H\end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	40,38	39,91	40,21
H	1,92	1,95	2,02
Br	38,46	—	38,33

Der Schmelzpunkt liegt bei 218 bis 220°. Die geschmolzene Substanz erstarrt kristallinisch; bei weiterem Erhitzen zersetzt sie sich. Das Dibrommonoresorcinphtaleïn bildet kleine, farblose, rhombische

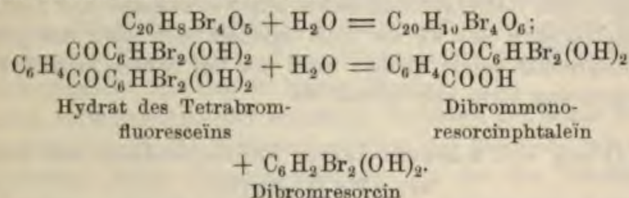
Tafeln; in Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich; in kohlensaurem und kaustischem Alkali mit derselben Farbe leicht löslich; durch Säuren daraus als weißer, körniger Niederschlag fällbar.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Veränderung mit rotgelber Farbe; beim Erhitzen entstehen Zersetzungsprodukte, die sich in Kali mit schmutzigvioletter Farbe lösen. Mit Resorcin geschmolzen, gibt er eine Substanz, die sich gegen Natronlauge wie Fluoresceïn verhält und wahrscheinlicherweise Dibromfluoresceïn ist.

Mit Phenol und Schwefelsäure auf 120° erhitzt, liefert er einen in Alkalien mit roter Farbe löslichen Körper, vielleicht ein gemischtes Phtaleïn. Mit Natriumamalgam und Wasser behandelt, liefert er einen bromfreien Körper, der nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte und wahrscheinlich ein Reduktionsprodukt des Monoresorcinphtaleïns ist.

Dibromresorcin.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher das Dibrommonoresorcinphtaleïn ausgefällt ist, enthält Dibromresorcin, das sich nach folgenden Gleichungen aus dem Tetrabromfluoresceïn bildet:



$$C_{20}H_8Br_4O_5 + H_2O = C_{20}H_{10}Br_4O_6;$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COC_6HBr_2(OH)_2\\COC_6HBr_2(OH)_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COC_6HBr_2(OH)_2\\COOH\end{matrix}$$

Hydrat des Tetrabromfluoresceïns — Dibrommonoresorcinphtaleïn

$$+ C_6H_2Br_2(OH)_2.$$

Dibromresorcin

Beim Ausschütteln mit Äther erhält man es nach dem Verdunsten desselben als sirupartigen Rückstand, welcher nach einigen Tagen zu einer strahligen Kristallmasse erstarrt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus heißem, aber nicht kochendem Wasser erhält man es in farblosen Nadeln, welche bei 92 bis 93° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2760 g Substanz gaben 0,2713 CO_2 und 0,0378 H_2O.
0,1340 „ „ „ 0,0798 Br.

	Berechnet für $C_6H_2Br_2(OH)_2$	Gefunden
C	26,86	26,80
H	1,49	1,52
Br	59,70	59,52

Die Substanz ist in Alkalien leicht löslich und wird daraus durch Säuren in Form von Nadeln gefällt; die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid im ersten Moment eine violette Färbung, die aber sehr schnell verschwindet und einer schmutzigen, unbestimmten Färbung Platz macht. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, beim Erhitzen damit schmilzt sie und löst sich dann ziemlich leicht. Sehr leicht

löslich in Alkohol, Äther und Benzol. A. W. Hofmann[1]) hat das Dibromresorcin ebenfalls aus dem Tetrabromfluoresceïn mit übereinstimmenden Resultaten erhalten. Seine Angabe, daß das Tetrabromfluoresceïn, mit Salzsäure auf 150° erhitzt, gespalten wird, hat sich nicht bestätigt, da nach 12stündigem Erhitzen auf 150 bis 200° nur unveränderte Substanz wiedergewonnen wurde.

Reduktion des Tetrabromfluoresceïns.

Erwärmt man Tetrabromfluoresceïn mit Wasser und Natriumamalgam, so entfärbt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit: durch Zusatz einer Säure und Extrahieren mit Äther kann man Fluorescin abscheiden, welches, in Kali gelöst und mit übermangansaurem Kali versetzt, die Farbenerscheinungen des Fluoresceïns gibt. Läßt man das Tetrabromfluoresceïn mit Wasser und Natriumamalgam längere Zeit an der Luft stehen, so oxydiert sich das gebildete Fluorescin zu Fluoresceïn und man erhält auf Zusatz einer Säure den letzteren Körper, der, mit Essigsäureanhydrid behandelt, in die Acetylverbindung übergeführt werden kann. Die so erhaltenen farblosen Nadeln haben den richtigen Schmelzpunkt 200° und sind bromfrei.

Erhitzt man Tetrabromfluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein, an der Luft oxydiert sich aber das gebildete Reduktionsprodukt sofort wieder; auch der mit Säuren erhaltene farblose Niederschlag färbt sich schnell rot.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Tetrabromfluoresceïn.

Das gebromte Fluoresceïn verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure ähnlich wie das bromfreie: in der Kälte löst es sich darin mit gelbroter Farbe ohne Veränderung auf und wird selbst bei 150° nicht angegriffen. Beim Siedepunkt der Schwefelsäure geht die Farbe in Dunkelkirschrot über und es entsteht ein Körper, der große Ähnlichkeit mit dem aus Fluoresceïn unter denselben Bedingungen dargestellten Produkte hat, sich aber besser zur Untersuchung eignet, weil er leicht kristallisiert werden kann.

Tetrabromfluoresceïn wurde mit der 20fachen Menge Schwefelsäure fünf Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis der durch Wasser erzeugte dunkelviolette Niederschlag sich nach dem Auswaschen mit Wasser mit rein blauer Farbe löst. Die Schwefelsäurelösung wurde mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, in sehr verdünnter Lauge gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt, wodurch ein dunkelblauer Niederschlag entstand, welcher von der noch unzersetzte Substanz enthaltenden Mutterlauge nach dem Absetzen getrennt wurde. Das so erhaltene

[1]) Ber. 8, 64.

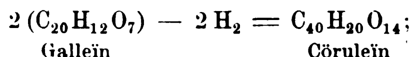
mit verdünntem Alkohol gewaschene Kalisalz wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die getrocknete Substanz wurde mit Aceton ausgekocht, woraus sie sich beim Erkalten in dunkel stahlblauen Nadeln abschied. Bei 120° getrocknet, gab der Körper folgende Zahlen:

0,1582 g Substanz gaben 0,2315 CO_2 und 0,0156 H_2O.
0,1803 „ „ „ 0,0826 Br.

	Berechnet für $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$	Gefunden
C	39,65	39,93
H	1,07	1,09
Br	46,17	45,83

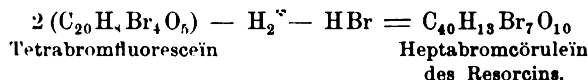
Die Ausbeute an Rohprodukt ist sehr beträchtlich, an Kristallen dagegen sehr gering; die Substanz verkohlt beim Erhitzen, löst sich schwer mit violetter Farbe in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Holzgeist, Amylalkohol und Aceton, in letzterem am leichtesten. Die Lösung zeigt in verdünntem Zustande einen matten, breiten Streifen im Grün des Absorptionsspektrums; in verdünnten Alkalien löst sich der Körper leicht mit grünblauer Farbe, welche bei starker Verdünnung einen Streifen im Rot zeigt. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Lösung unter Reduktion der Substanz rot, färbt sich an der Luft aber sogleich wieder blau; auf Zusatz einer Säure extrahiert Äther das Reduktionsprodukt mit rötlichgelber Farbe und schwach gelber Fluorescenz. Vorsichtiger Zusatz von Brom fällt daraus die ursprüngliche Substanz in blauen Flocken.

Der vorliegende Körper ist seinem Verhalten und seiner Entstehung nach unzweifelhaft das Heptabromcöruleïn des Resorcins, wie auch eine Vergleichung seiner Zusammensetzung mit der des Cöruleïns zeigt. Das Cöruleïn, welches durch Erhitzen von Galleïn mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden, besitzt eine Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_{20}H_{10}O_7$ ausgedrückt werden kann [1]; verdoppelt man diese Formel, so sind die Gleichungen, welche die Entstehung der beiden Substanzen ausdrücken, übereinstimmend, nur daß bei dem Tetrabromfluoresceïn anstatt eines Moleküls Wasserstoff ein Molekül HBr austritt.



$$2\,(C_{20}H_{12}O_7) - 2\,H_2 = C_{40}H_{20}O_{14};$$

Galleïn — Cöruleïn



$$2\,(C_{20}H_8Br_4O_5) - H_2 - HBr = C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$$

Tetrabromfluoresceïn — Heptabromcöruleïn des Resorcins.

Die Substanz ist wie das Cöruleïn ein Farbstoff.

Bromnitrosubstitutionsprodukte werden erhalten sowohl durch Einwirkung von Brom auf Nitroprodukte, als auch durch Ein-

[1]) Ber. 4, 663.

wirkung von Salpetersäure auf Bromprodukte, wobei bemerkenswert ist, daß sowohl Brom die Nitrogruppen, als auch die Nitrogruppe das Brom verdrängen kann.

Dibromdinitrofluoresceïn.

1. Dibromfluoresceïn löst sich in der Kälte in rauchender Salpetersäure auf und verwandelt sich dabei in das Dibromdinitrosubstitutionsprodukt, welches durch Wasser ausgefällt werden kann.

2. Dinitrofluoresceïn wird von Brom ebenso in Dibromdinitrofluoresceïn verwandelt, welches übrigens nicht in ganz reinem Zustande erhalten wurde.

3. Tetranitrofluoresceïn wird in der Eisessiglösung in der Kälte von Brom nicht angegriffen; fügt man aber zu der siedend heißen Lösung des Nitroproduktes auf 1 Mol. 2 Mol. Brom hinzu, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung lebhaft gelb gefärbter, glänzender Kristalle von Dibromdinitrofluoresceïn, deren Menge nach einigen Tagen bedeutend zunimmt.

Die Analyse der nach Methode 3 dargestellten und bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,3034 g Substanz gaben 0,4647 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.
0,2253 „ „ „ 0,0622 „ Br.
0,1618 „ „ „ 7,5 ccm Stickstoff bei 730 mm und 13°.
II. 0,0716 „ „ „ 0,0195 g Br.
0,2111 „ „ „ 9,5 ccm Stickstoff bei 725 mm und 11,5°.

	Berechnet für $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$	Gefunden I	Gefunden II
C	41,38	41,76	—
H	1,38	1,56	—
Br	27,59	27,63	27,38
N	4,83	5,24	5,05

Das nach 1 und 3 dargestellte Dibromdinitrofluoresceïn ist identisch, wie aus den Eigenschaften der Acetylverbindungen hervorgeht. Man erhält dieselben aus beiden Substanzen in farblosen Nadeln, welche sich bei 210° violett färben und bei 250° schmelzen.

Das Dibromdinitrofluoresceïn kristallisiert in derben, gelben Nadeln, welche in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich sind. In Alkalien löst es sich mit gelbroter Farbe, in dünnen Schichten rosa, ebenso tritt bei sehr starker Verdünnung Rosafärbung der Flüssigkeit ein. Das Absorptionsspektrum zeigt einen Streifen im Grün, ähnlich wie das Eosin; unterschieden ist es aber vom Eosin und Erythrin durch die völlige Abwesenheit der Fluorescenz auch in alkoholischer Lösung. Silbernitrat gibt mit der alkoholischen Lösung einen braunroten Niederschlag, der im durchfallenden Licht violett ist; essigsaures Blei verhält sich ebenso. Beim Erhitzen mit Alkalien findet Zersetzung statt, die Lösung wird gelb, Säuren scheiden daraus einen fast farblosen Körper ab, der sich in Alkalien mit gelber Farbe löst.

Die Versuche, Äther darzustellen, führten bei Anwendung der beim Tetrabromfluoresceïn angegebenen Methoden zu keinem Resultat; die Substanz blieb unverändert.

Die Untersuchung des Fluoresceïns und ähnlicher Abkömmlinge des Resorcins wird fortgesetzt.

Zweites Kapitel: **Orcinphtaleïn,** von **Emil Fischer** [1]).

Orcin verbindet sich mit Phtalsäureanhydrid unter denselben Bedingungen und in derselben Weise, wie die übrigen Phenole, zu einem Phtaleïn, das mit dem Phtaleïn des Phenols und des Hydrochinons die größte Ähnlichkeit zeigt. In geringer Menge bildet dasselbe sich schon beim bloßen Erhitzen von Orcin und Phtalsäureanhydrid auf 210 bis 220°. Leichter erfolgt die Reaktion unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, oder besser noch konzentrierter Schwefelsäure. Nach vielen Versuchen wird die beste Ausbeute erhalten durch Erhitzen von 3 Tln. (1 Mol.) frisch geschmolzenem Phtalsäureanhydrid, 5 Tln. (2 Mol.) destilliertem Orcin und 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 135°. Bei dieser Temperatur und der angegebenen Menge Schwefelsäure verläuft die Reaktion rasch und ohne Entwickelung von schwefliger Säure, die eigentümlicherweise bei niedrigeren Temperaturen, bei 120° und selbst auf dem Wasserbade immer in beträchtlicher Menge auftritt und die Bildung von Nebenprodukten anzeigt. Nach zweistündigem Erhitzen ist der größte Teil des Orcins in das Phtaleïn übergeführt: man unterbricht zweckmäßig die Operation, da die Schwefelsäure weiterhin sekundäre Reaktionen veranlaßt. Die rotbraune Schmelze wird, mit kaltem Wasser übergossen, nach einiger Zeit körnig-kristallinisch. Unzersetztes Orcin und den größten Teil der Schwefelsäure entfernt man zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser, man löst dann den Rückstand in verdünnter Kalilauge, kocht einige Zeit und fällt durch Ansäuern mit Essigsäure das Phtaleïn aus: nur auf diese Weise gelingt es, rasch und vollständig die Schwefelsäure zu entfernen, welche mit dem Orcinphtaleïn eine ähnliche Verbindung eingeht, wie mit dem Fluoresceïn und infolgedessen demselben hartnäckig anhaftet. Der abfiltrierte Niederschlag wird beim weiteren Auskochen mit Wasser körnig-kristallinisch und fast farblos; er besteht zum größten Teil aus der reinen Verbindung und beträgt etwa 80 Proz. der theoretischen Ausbeute. Zur vollständigen Reinigung kristallisiert man aus Aceton um: man löst heiß in möglichst trockenem Aceton, konzentriert die Lösung durch Eindampfen und läßt längere Zeit stehen. In den rotbraunen Mutterlaugen bleiben die Verunreinigungen leicht zurück, während die reine Verbindung sich langsam, meist in eigentümlich garbenförmig zusammengehäuften Nadeln ausscheidet.

[1]) Aus dessen Inauguraldissertation, Straßburg 1874.

Auch durch Umkristallisieren aus Eisessig läßt sich der Körper bei einiger Vorsicht reinigen und wird schließlich in ganz farblosen, kleinen Prismen oder rhomboederähnlichen Kristallen erhalten.

Zur Analyse wurden die letzteren verwandt; dieselben mußten aber, um alle Essigsäure zu entfernen, bei 180° getrocknet werden und gaben dann Zahlen, die zu der Formel $C_{22}H_{16}O_5$ führen.

0,2088 g Substanz gaben 0,562 CO_2 und 0,0885 H_2O.

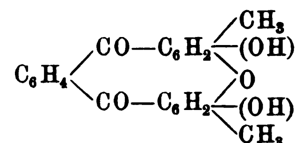
	Berechnet	Gefunden
C	73,33	73,4
H	4,44	4,7

Es entsteht also das Orcinphtaleïn nach demselben Schema wie das Fluoresceïn:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_7H_8O_2 = C_{22}H_{16}O_5 + 2\,H_2O$$

und besitzt die Strukturformel:



In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton und heißer Essigsäure; durch Wasser wird es daraus in weißen Flocken gefällt, die, sobald es ganz rein ist, beim Kochen nicht mehr zusammenballen, sondern körnig-kristallinisch werden; in Äther, Benzol, Toluol unlöslich.

Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen es sehr leicht mit intensiv dunkelroter Farbe. Die Lösungen der reinen Substanz zeigen keine, die des Rohprodukts eine nur schwache, dunkelgrüne Fluorescenz.

Der Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen; von 230° an bräunt sich die Substanz und wird bei höherer Temperatur ganz zersetzt, wobei der größte Teil als glänzende Kohle zurückbleibt. Mit Mineralsäuren geht das Orcinphtaleïn eigentümliche Verbindungen ein, die sämtlich intensiv rot gefärbt sind; die Verbindung mit Salzsäure ist unten beschrieben; diese Körper sind in Wasser weit löslicher als das reine Phtaleïn, weshalb die Löslichkeit des letzteren in Wasser durch Zusatz von Säuren bedeutend erhöht wird.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Orcinphtaleïn langsam in der Kälte mit roter Farbe, die beim Erwärmen dunkel wird. Über 200° tritt lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure ein; erhitzt man bis zum Sieden, so fällt auf Zusatz von Wasser ein Zersetzungsprodukt in dunkelroten Flocken aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen hat der Körper eine ganz schwarze Farbe. Die Substanz gehört wahrscheinlich in die Klasse der Cöruleïne. Sie löst sich in Ammoniak mit dunkelroter Farbe, wird aus dieser Lösung durch Baryt vollständig als schwarzer Lack gefällt und ist nicht flüchtig. In Alkohol, Aceton,

Wasser ist sie schwer löslich und färbt, obschon sie mit Metallen unlösliche Verbindungen gibt, gebeizte Zeuge nur sehr schwach.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Orcinphtaleïn in derselben Weise, wie auf Fluoresceïn, unter Bildung von

Diacetylorcinphtaleïn.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man Orcinphtaleïn mit dem drei- bis vierfachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf 140°. Die Reaktion ist in ein bis zwei Stunden beendet; zur Entfernung von überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt man mit Alkohol und dampft nach einiger Zeit den gebildeten Essigäther ab. Das Produkt, zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkristallisiert, gab seideglänzende, schwach bläulich schillernde Nadeln, welche bei 80° getrocknet und analysiert wurden.

0,1637 g gaben 0,4209 CO_2 und 0,0741 H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}O_7$	Gefunden
C	70,27	70,12
H	4,53	5,0

Es sind demnach zwei Acetylgruppen an Stelle von Wasserstoff in das Molekül eingetreten, und da die Substanz in Alkalien unlöslich ist, so ist damit auch für das Orcinphtaleïn die Existenz von nur zwei Hydroxylen nachgewiesen.

Der Körper zeigt vollkommene Analogie mit dem Diacetylfluoresceïn; er ist in Alkalien unlöslich, wird aber durch Kochen schon in wässeriger, rascher in alkoholischer Lösung in seine Generatoren zerlegt; ebenso wirken konzentrierte Säuren, namentlich Schwefelsäure.

In Alkohol, Holzgeist ist er schwer löslich, leichter in Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol; schmilzt bei 219 bis 220° (unkorr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlung.

Monoacetylorcinphtaleïn.

Eigentümlich ist das Verhalten des Orcinphtaleïns zu Eisessig; man kann dasselbe bei einiger Vorsicht daraus umkristallisieren und erhält es dabei in ganz farblosen, kurzen Prismen; wird es aber längere Zeit damit erhitzt, so färben sich die Kristalle plötzlich gelbrot und können auch durch fortgesetztes Umkristallisieren nicht wieder farblos erhalten werden; die dabei entstehende Verbindung löst sich in Alkalien mit derselben Farbe wie das reine Orcinphtaleïn, wird aber durch verdünnte Essigsäure wieder unverändert abgeschieden. Ehe der Grund dieser Erscheinung klar war, wurde die Reinigung des Orcinphtaleïns dadurch außerordentlich erschwert, indem einmal aus Essigsäure die reine, farblose Substanz, das anderemal eine rote, aus einem Gemenge bestehende Kristallmasse erhalten wurde. Bei weiterer Untersuchung zeigte sich,

daß jene Umwandlung durch die Essigsäure selbst veranlaßt wird. Durch Erhitzen des Phtaleïns mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° wurde die Verbindung in gelbroten Kristallen und ziemlich rein erhalten. Die Analyse der bei 170° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{22}H_{15}O_5(C_2H_3O)$.

	Berechnet	Gefunden
C	71,64	72,13
H	4,47	4,46

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt sich vielleicht durch eine noch geringe Beimengung von unverändertem Phtaleïn.

Es wäre demnach die Substanz ein Monoacetylorcinphtaleïn; mit dieser Annahme stimmen ihre Eigenschaften vollkommen überein: in Alkalien ist sie löslich, da sie noch eine OH-Gruppe enthält; durch Säuren wird sie in der Kälte unverändert abgeschieden; erhitzt man sie aber längere Zeit mit Alkalien, so fallen auf Zusatz von Essigsäure farblose Flocken von regeneriertem Phtaleïn aus.

Beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure nimmt man den Geruch von Essigsäure wahr.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigem Verhalten steht die Verbindung dem Phtaleïn sehr nahe; nur in Eisessig ist sie wesentlich schwerer löslich.

Die Bildung dieses Körpers läßt die Reinigung des Orcinphtaleïns durch Umkristallisieren aus Essigsäure als unvorteilhaft erscheinen, da die weiße Farbe desselben das einzige Kriterium für seine Reinheit ist.

Verbindung des Orcinphtaleïns mit Salzsäure.

Wie es scheint, verbinden sich mehrere Phtaleïne mit konzentrierten Säuren zu eigentümlichen, meist sehr unbeständigen Körpern, die jedoch bisher noch kaum untersucht sind. Für das Orcinphtaleïn sind diese Verbindungen sehr charakteristisch, da sie sämtlich eine intensiv dunkelrote Farbe besitzen. Es läßt sich von ihnen die Salzsäureverbindung am leichtesten im reinen Zustande erhalten. Schon in der Kälte färbt sich das weiße Phtaleïn mit Salzsäure rot; zur vollständigen Umwandlung erhitzt man aber zweckmäßig die fein gepulverte Substanz längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure, oder setzt noch besser zu einer alkoholischen Lösung des Phtaleïns überschüssige Salzsäure, wodurch sich dieselbe dunkelrot färbt. Beim Abdampfen des Alkohols fällt die Verbindung in dunkelroten Flocken aus. Diese wurden abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sobald die Substanz innerhalb einiger Stunden nicht an Gewicht verlor, wurde sie analysiert.

0,3615 g gaben 0,1318 AgCl.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5 + HCl$	Gefunden
Cl	8,95	9,0

Die Bindung der Salzsäure in diesem Körper ist eine sehr lockere; beim Erwärmen entweicht dieselbe rasch unter Entfärbung der Substanz; langsam tritt diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; eine acht Tage im Vakuum gestandene Portion enthielt nur noch 8 Proz. Cl (0,296 g gaben 0,0941 AgCl) und nach zweimonatlichem Stehen an der Luft war fast alle Salzsäure entwichen. Leicht wird die Verbindung durch Wasser, namentlich beim Kochen, zerlegt; dagegen scheint sie gegen andere Lösungsmittel beständig zu sein; sie löst sich in Alkohol, Holzgeist, Aceton äußerst leicht und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung wieder in roten Flocken ab.

Es liegt hier offenbar eine Verbindung vor, die durch einfache Anlagerung von Salzsäure an das Orcinphtaleïn entsteht; ob diese eine atomistische oder nur molekulare ist und an welcher Stelle des Moleküls eventuell dieselbe stattfindet, kann zur Zeit nicht mit Sicherheit entschieden werden; jedenfalls aber steht der Körper in naher Beziehung zu der Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure.

Tetrabromorcinphtaleïn.

Brom wirkt auf Orcinphtaleïn in alkoholischer und essigsaurer Lösung substituierend, wobei das gebildete Bromderivat sich sofort als schweres, gelbes Pulver abscheidet.

Zur Darstellung der Tetrabromverbindung eignet sich am besten die essigsaure Lösung. Zu einer Lösung von reinem Orcinphtaleïn in Eisessig wurde in der Siedehitze Brom im Überschuß zugegeben; es entweicht sofort viel Bromwasserstoff und es fällt momentan ein schweres, kristallinisches, gelbes Pulver aus; nach längerem Stehen hatte sich alles Phtaleïn als Substitutionsprodukt abgeschieden.

Das gelbe Pulver wurde zur Entfernung der Mutterlauge so lange mit Essigsäure ausgekocht, bis letztere sich nicht mehr färbte, wobei dasselbe beinahe farblos wird. Da die Substanz sich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht umkristallisieren ließ, wurde sie direkt bei 140° getrocknet und analysiert.

0,337 g gaben 0,3757 AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{12}O_5Br_4$	Gefunden
Br	47,38	47,44

Analyse und sonstige Eigenschaften zeigen, daß der Körper durch einfache Substitution entstandenes Tetrabromorcinphtaleïn ist.

In Alkalien löst er sich leicht mit fast schwarzer Farbe, die beim Verdünnen dunkelbraun wird; diese Lösung zeigt eine eigentümliche, schwärzlichgrüne Fluorescenz. In fast allen Lösungsmitteln, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform ist er kaum löslich; nur in einem Gemisch von Aceton und Schwefelkohlenstoff löst er sich in etwas erheblicher Menge und scheidet sich aus der konzentrierten Lösung in kleinen,

körnigen Kristallen ab. Die Farbe ist eine schwach gelbliche und das spezifische Gewicht ein sehr hohes. Beim Erhitzen verkohlt er.

In alkoholischer Lösung geht die substituierende Wirkung des Broms weiter, unter Bildung von

Pentabromorcinphtaleïn.

Zu einer Lösung von Orcinphtaleïn in absolutem Alkohol wurde überschüssiges Brom in der Kälte zugegeben; die Flüssigkeit erwärmt sich stark und scheidet momentan ein schweres, gelbes Pulver ab; dasselbe wurde ebenfalls durch Auskochen mit Alkohol, solange dieser sich noch färbte, gereinigt, getrocknet und analysiert.

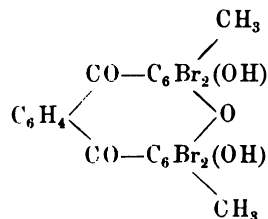
0,4067 g Substanz gaben 0,512 AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{11}O_5Br_5$	Gefunden
Br	53	53,57

Die Substanz ist dem Tetrabromorcinphtaleïn in jeder Hinsicht so ähnlich, daß sie nur durch die Analyse davon unterschieden werden kann.

Was die Stellung der Bromatome in diesen beiden Substitutionsprodukten angeht, so sind folgende Schlüsse ziemlich berechtigt. Für das Tetranitrofluoresceïn ist es nachgewiesen, daß die vier Nitrogruppen in den beiden Resorcinresten stehen, da dasselbe bei der weiteren Zersetzung mit Salpetersäure Phtalsäure und keine Nitrophtalsäure liefert. Diese Beständigkeit des Phtalsäurerestes gegen substituierende Agentien macht dieselbe Annahme für das Tetrabromorcinphtaleïn wahrscheinlich. Für letzteren Fall liegen dann weiter zwei Möglichkeiten vor; entweder steht das Brom in den Methylgruppen oder in den Benzolkernen. Die Beständigkeit des Körpers gegen Alkalien, wovon er auch beim Kochen nicht verändert wird, spricht für die letztere Annahme, und es bleibt dann nur noch eine Möglichkeit, nämlich die gleichmäßige Verteilung der vier Bromatome auf beide Orcinreste, da jeder derselben nur noch zwei Wasserstoff im Benzolkern enthält.

Es wird demnach für das Tetrabromorcinphtaleïn die Strukturformel:



die wahrscheinlichste bleiben.

In der Pentabromverbindung müßte dann weiter ein Wasserstoff im Phtalsäurerest oder in einer Methylgruppe substituiert sein.

Der experimentelle Beweis für diese Ansicht wird sich jedenfalls auch durch Zersetzung der Verbindungen mit Salpetersäure in der oben angedeuteten Weise liefern lassen, was der Mangel an Material bisher verhindert hat.

Orcinphtalin.

Das Phtaleïn des Orcins wird wie sämtliche Phtaleïne in alkalischer Lösung durch Zinkstaub unter Entfärbung der Flüssigkeit reduziert. Das Orcinphtalin ist ein sehr beständiger Körper, es wurde deshalb etwas eingehender untersucht.

Zur Darstellung desselben versetzt man eine Lösung von Orcinphtaleïn in verdünnter Natronlauge mit wenig Zinkstaub; schon in der Kälte tritt die Reaktion ein und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade rasch zu Ende geführt, unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit. Merkwürdigerweise erfolgt diese Reduktion bei Anwendung von Kalilauge nur sehr langsam und schwierig.

Die farblose Lösung läßt sich ohne Oxydation des gebildeten Phtalins an der Luft von dem überschüssigen Zinkstaub abfiltrieren. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Phtalin in weißen Flocken aus. Die Substanz ist in trockenem Zustande ziemlich beständig, wenn sie aus absolut reinem Phtaleïn dargestellt ist; selbst bei sehr geringer Verunreinigung dagegen findet bald an der Luft teilweise Oxydation statt; rasch erfolgt diese auch bei der reinen Substanz beim Erhitzen.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt die Verbindung Säuren gegenüber. Im trockenen Zustande kann sie mit konzentrierter Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu verändern; setzt man dagegen zu der alkalischen Lösung derselben in der Wärme konzentrierte Salzsäure, so findet sofort Oxydation statt und es fällt das regenerierte Phtaleïn in Verbindung mit Salzsäure in roten Flocken aus. In verdünnter kalter Lösung erfolgt diese Umwandlung beim Zusatz von Salzsäure nicht; ebensowenig durch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, in der Siedehitze.

In Wasser ist das Orcinphtalin schwer löslich; außerordentlich leicht dagegen in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Essigsäure. Da es nicht im kristallisierten und für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte, so wurde seine Zusammensetzung auf indirekte Weise, durch Überführung in die gut kristallisierende und sehr beständige Acetylverbindung, ermittelt.

Zu diesem Zwecke wurde im Vakuum getrocknetes Orcinphtalin mit dem dreifachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht; die Substanz löst sich farblos und nach einstündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Beim Erkalten kristallisiert bereits ein Teil der Acetylverbindung aus; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich beim längeren Stehen auch der Rest fast vollständig in farblosen Blättchen ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Alkohol mehrmals ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert.

Man erhält so die Substanz leicht in farblosen, würfelähnlichen, kleinen Kristallen, die den beim Umkristallisieren konstanten Schmelzpunkt 211° zeigten.

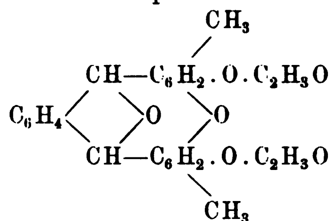
Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$.

0,2481 g gaben 0,6574 CO_2 und 0,109 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	72,55	72,26
H	5,11	4,88

Diese Formel resultiert auf einfache Weise aus der des Orcinphtaleïns, wenn man annimmt, daß dasselbe bei der Reduktion 4 H aufnimmt und dann sogleich oder durch die Wirkung des Essigsäureanhydrids 1 Mol. Wasser abgibt, während 2 H aus den beiden OH-Gruppen gegen Acetyl ausgetauscht werden.

Es entsteht dadurch der Körper



ein Diacetylorcinphtalinanhydrid.

Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Essigsäure schwer löslich, leicht in Benzol und Toluol und zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Verkohlung. Durch Alkalien wird sie in alkoholischer Lösung beim Kochen leicht zerlegt in Essigsäure und Orcinphtalin, das seinerseits durch die bekannten Reaktionen in das Phtaleïn übergeführt werden kann.

Bei einem Vergleiche des Fluoresceïns mit dem Orcinphtaleïn ergibt sich trotz ihrer analogen Zusammensetzung eine auffallende Verschiedenheit im physikalischen und chemischen Verhalten.

Das Fluoresceïn entsteht mit Leichtigkeit schon beim bloßen Erhitzen von Resorcin und Phtalsäureanhydrid, durch Einwirkung von PCl_5 tauscht es leicht seine Hydroxyle gegen Chlor aus und das so gebildete Chlorid nimmt bei der Reduktion nur 2 H auf. Vor allem aber ist es durch seine physikalischen Eigenschaften und als Farbstoff vor den übrigen Phtaleïnen ausgezeichnet.

Das Orcinphtaleïn dagegen entsteht, wie die übrigen Phtaleïne, erst unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, sein Phtalin bildet sich durch Aufnahme von 4 H, mit PCl_5 behandelt, liefert es kein einfaches Chlorid und endlich ist es kein Farbstoff.

102. Aldehyd der Phtalsäure.

(München; Ber. 10, 123 [1877].)

Schon seit längerer Zeit[1]) habe ich mich bemüht, die nur eine unbefriedigende Ausbeute liefernde Methode von Kolbe und Wischin[2]) zur Darstellung des Aldehyds der Phtalsäure zu verbessern und bin erst jetzt durch Versuche über die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Phtalylchlorür, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Hessert angestellt habe, zu einem geeigneteren Verfahren gelangt. Die Leichtigkeit, mit der dieser Körper schon in der Kälte von Jodwasserstoff reduziert wird, ließ hoffen, hierauf eine allgemeine Methode zur Darstellung der Aldehyde aus den Säuren begründen zu können. Leider hat sich dies aber nicht bestätigt, da die anderen Säurechloride nach vorläufigen Versuchen in der Kälte wenig oder gar nicht angegriffen und in der Wärme meistens verharzt werden.

Bringt man das Chlorid mit rauchender Jodwasserstoffsäure zusammen, so bräunt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Jod, die Reaktion geht aber nicht weit und man erhält fast nur regenerierte Phtalsäure. Leitet man trockenes Jodwasserstoffgas in langsamem Strome, am besten nach der von mir beschriebenen Methode[3]), über das Chlorid, so ist die Reaktion energischer, es wird Chlorwasserstoff und Jod in ziemlicher Menge gebildet, der Prozeß geht aber doch nicht sehr weit und beim Erwärmen tritt unter reichlicher Jodausscheidung Verharzung ein.

Wir überzeugten uns bald davon, daß die Gegenwart des freien Jods der Reaktion hinderlich ist; nimmt man dies durch Zusatz von Phosphor weg, so verläuft der Prozeß glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten.

Zur Darstellung des Aldehyds löst man das Phtalsäurechlorid in trockenem Schwefelkohlenstoff auf, fügt auf 10 Tle. desselben 3 Tle. gelben Phosphor, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzu und leitet unter öfterem Umschütteln einen ganz langsamen Strom Jodwasserstoffgas darüber. Nach etwa 12 stündiger Einwirkung wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, durch Zusatz von Wasser der entstandene Jodphosphor zersetzt und die Lösung mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug enthält den Aldehyd und etwas Phtalsäure, welche von unzersetztem Chlorid herstammt und dem Äther durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak entzogen werden kann. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt der Aldehyd in farblosen, tafelförmigen Kristallen, welche zur vollständigen Reinigung nur einmal aus Wasser umkristallisiert zu werden brauchen. So wird der Aldehyd

---

[1]) Ber. 2, 98 [1869]. — [2]) Zeitschrift für Chemie 9, 315 [1866]. — [3]) Ber. 8, 154 [1875].

in farblosen Nadeln erhalten, welche alle von Kolbe und Wischin angegebenen Eigenschaften besitzen.

Die Zusammensetzung ist:

	Berechnet	Gefunden
C	71,6	71,4
H	4,5	4,4

Durch übermangansaures Kali wird der Aldehyd in alkalischer Lösung sehr leicht zu Phtalsäure oxydiert. Durch Kalilauge wird derselbe beim Kochen und auch bei längerem Stehen in eine neue Säure übergeführt. Mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und der berechneten Menge rotem Phosphor auf 180 bis 200° erhitzt, geht er glatt in ein Gemenge von Kohlenwasserstoff über, welches zwischen 112 und 120° siedet und eine Zusammensetzung zeigt, die in der Mitte zwischen der des Toluols und des Xylols liegt.

Herr Hessert setzt die Untersuchung des Phtalaldehyds fort.

---

113. Julius Hessert: Über den Aldehyd der Phtalsäure.

(München; Ber. 10, 1445 [1877].)

Vor einigen Monaten berichtete Herr Baeyer über eine Darstellungsmethode des Phtalaldehyds durch Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Phtalylchlorid. Ich habe seitdem das Studium der Darstellungsweise, sowie des Phtalaldehyds selbst weiter verfolgt und gebe im folgenden eine kurze Übersicht der bis jetzt gewonnenen Resultate, obgleich die Untersuchungen noch nicht zum Abschluß gelangt sind.

Was zunächst die Darstellung des Phtalaldehyds nach der erwähnten Methode betrifft, so wurden die Erwartungen, die man an die leichte Gewinnung kleinerer Mengen (2 bis 3 g) zu knüpfen berechtigt war, für die Gewinnung größerer Mengen nicht erfüllt. Leider wächst die Ausbeute lange nicht in dem Verhältnis der angewandten Materialien: es treten harzige Produkte in relativ größerer Menge auf, die Jodwasserstoffsäure scheint auf den Aldehyd selbst weiter einzuwirken, noch ehe sämtliches Chlorid reduziert ist und es wird hiernach schwer, den richtigen Zeitpunkt für das Unterbrechen der Reaktion zu treffen. Doch wäre es immerhin möglich gewesen, auch mittelst dieser Methode das für ein weiteres Studium des Aldehyds nötige Material zu beschaffen, wenn nicht eine inzwischen aufgefundene Modifikation der von Kolbe und Wischin angegebenen Methode leichter und rascher zum Ziele geführt hätte.

Auf Veranlassung des Herrn Baeyer versuchte ich die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Phtalylchlorid und erhielt sofort so befriedigende Resultate, daß nach Ermitte-

lung einiger Vorsichtsmaßregeln der Phtalaldehyd in beliebigen Quantitäten gewonnen werden konnte.

Zu diesem Zwecke löst man in einem Kolben 8 bis 10 g Phtalylchlorid in einem bedeutenden Überschuß von Äther — etwa 400 ccm —, gibt eine beträchtliche Menge Zink, dann nach und nach verdünnte Salzsäure zu (1 Tl. konzentrierte Salzsäure mit 3 Tln. Wasser verdünnt). Am Anfang hat man Sorge zu tragen, daß keine Erwärmung der Flüssigkeit eintrete. Nach kurzer Zeit hat sich das Zink mit einer dünnen Harzschicht beschlagen, wodurch dann die Reaktion gemäßigt wird und nicht mehr überwacht zu werden braucht; man hat dann nur von Zeit zu Zeit neue Salzsäure zuzugeben, die bei allzu träger Einwirkung jetzt auch stärker genommen werden kann. (Da die Reduktion des Phtalylchlorids nur an der Berührungsstelle der Äther- und Salzsäureschicht vor sich geht, so muß selbstverständlich das Zink in die Ätherschicht hineinragen, die wässerige Chlorzinklösung von Zeit zu Zeit herausgegossen werden.) Durch Umschütteln die Reaktion beschleunigen zu wollen, ist nach meinen Erfahrungen unzweckmäßig. Nach etwa 12 stündiger Einwirkung bei Anwendung von 6 bis 10 g Chlorid ist die Reduktion beendigt und eine etwaige gleich anfangs eingetretene gelbe Färbung des Äthers gewöhnlich wieder verschwunden. Die Ätherschicht wird jetzt abgegossen und der Äther abdestilliert; das zurückbleibende gelbe Öl erstarrt nach einiger Zeit zu einer kristallinischen Masse von Phtalaldehyd. Zur Reinigung läßt man ihn eine Zeitlang mit Wasser stehen, um noch etwa vorhandenes Phtalylchlorid zu zersetzen, versetzt dann mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, bis ein entstandener Niederschlag von kohlensaurem Zink wieder gelöst ist und extrahiert mit Äther; es werden auf diese Weise neben Phtalsäure hauptsächlich saure Harze entfernt. Nachdem der Äther wieder abdestilliert, erstarrt jetzt die zurückbleibende noch gelbe Aldehydmasse in derben Kristallen, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, worin das gelbe Harz ungelöst bleibt, gereinigt werden.

Aus 10 bis 12 g Chlorid werden auf diese Weise 4 bis 5 g Aldehyd erhalten. Doch ist es auch hier zweckmäßig, nicht mehr als 7 bis 10 g Chlorid auf einmal zu reduzieren, sondern größere Mengen auf mehrere Gefäße zu verteilen.

Bezüglich der Eigenschaften des Phtalaldehyds sei hier erwähnt, daß der von Kolbe und Wischin angegebene Schmelzpunkt zu 67° dem nicht ganz reinen Körper angehört; durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigter Aldehyd schmilzt bei 73°. Eine Analyse dieses letzteren ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	71,54	71,64
H	4,57	4,48
O	—	23,88
		100,00

Verhalten gegen Alkalien. Wie schon früher erwähnt, wird der Phtalaldehyd durch Kochen und auch bei einigem Stehen in der Kälte mit Kalilauge in eine neue Säure übergeführt; in derselben Weise wirken auch die kohlensauren Alkalien. Zur Gewinnung dieser Säure löst man den Aldehyd in kochender Natronlauge und säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch erstere als ein weißes, zartes Pulver gefällt wird. Die Analyse dieser, durch wiederholtes Auflösen in kohlensaurem Natron und Wiederfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten, Substanz zeigt, daß sie durch Addition von 1 Mol. Wasser zu 1 Mol. Aldehyd entstanden ist.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<^{COH}_{COH} + H_2O$
C	63,31	63,16
H	5,37	5,26
O	—	31,58
		100,00

Die Phtalaldehydsäure ist in kaltem Wasser viel weniger löslich wie der Aldehyd, löst sich jedoch leicht in Alkohol und Äther. Sie schmilzt bei 118°, wobei sie wieder 1 Mol. Wasser abgibt und in Aldehyd übergeht; ebenso wird schon beim Kochen mit Wasser Aldehyd regeneriert, weshalb sie nicht aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann. Trotzdem ist sie eine wohlcharakterisierte Säure; sie rötet Lackmus stark und löst sich unter Aufbrausen in kohlensauren Alkalien. Ihre Salze sind sämtlich in Wasser löslich; die der alkalischen Erden lösen sich in der geringsten Menge Wasser und Alkohol, ohne jedoch zerfließlich zu sein.

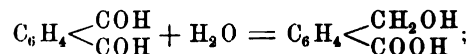
Das Barytsalz, durch Auflösen der Säure in Barythydrat, Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure und Verdampfen zur Trockne erhalten, lieferte bei der Analyse: Ba = 31,0 Proz.; berechnet für einbasische Säure 31,21, für zweibasische 47,70.

Das Silbersalz kristallisiert aus seiner wässerigen Lösung in kleinen Oktaedern. Man erhält es durch Einwirkung der Säure auf frisch gefälltes aufgeschlämmtes Silberoxyd. Die Mutterlauge kann jedoch ohne Zersetzung des Salzes durch Verdampfen nicht konzentriert werden.

Eine Analyse der Kristalle ergab: Ag = 41,08 Proz.; die Säure verlangt als einbasisch Ag = 41,68 Proz., als zweibasisch Ag = 59,0 Proz.

Das Bleisalz wird von Wasser zersetzt.

Die Phtalaldehydsäure ist demnach eine einbasische Säure. Ihrer Basizität, sowie ihrer empirischen Zusammensetzung nach könnte sie daher als dasjenige Derivat der Phtalsäure betrachtet werden, das zu dieser in der nämlichen Beziehung stände, wie die Glycolsäure zur Oxalsäure:



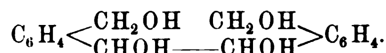
$$C_6H_4<^{COH}_{COH} + H_2O = C_6H_4<^{CH_2OH}_{COOH};$$

daß ihr jedoch diese Formel nicht zukommt, dafür spricht außer der leichten Bildung auch wieder der leichte Übergang in ihre Muttersubstanz. Auf ihre nähere Konstitution wird sich erst dann mit Sicherheit schließen lassen, wenn der Phtalaldehyd selbst genauer untersucht sein wird. Denn nach allen bisherigen Versuchen können in letzterem die beiden COH-Gruppen unmöglich die normale Konstitution besitzen; seine außerordentliche Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure, seine Eigenschaft, ammoniakalische Silberlösung nicht zu reduzieren, sowie die unten näher beschriebenen Reaktionen beweisen dies zur Genüge.

Verhalten gegen Natriumamalgam. Natriumamalgam wirkt auf eine Lösung von Phtalaldehyd in verdünntem Alkohol nur teilweise reduzierend; der größte Teil des Aldehyds bildet mit dem entstandenen Alkali das Natronsalz der Phtalaldehydsäure, das von dem Amalgam nicht weiter angegriffen wird. Hält man dagegen die Flüssigkeit durch Zusatz von Essig- oder verdünnter Schwefelsäure beständig sauer, so wird die Reduktion vollständig und verläuft so rasch, daß Abkühlen nötig wird. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Äther extrahiert, Äther samt einem Teil des Alkohols abdestilliert und die alkoholische Lösung des Reduktionsproduktes der Kristallisation überlassen. Es zeigen sich bald schöne, weiße Nadeln, die, aus Alkohol umkristallisiert, leicht rein erhalten werden. Die Zahlen, welche die Analyse dieser Nadeln lieferte, stimmten jedoch nicht für den erwarteten Alkohol der Phtalsäure, sondern führten zu einer Formel, die 1 At. Wasserstoff weniger enthält.

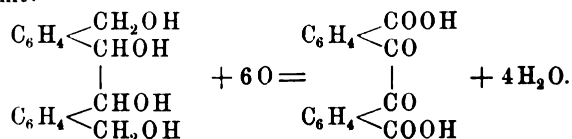
	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_6H_4<^{CH_2OH}_{CH_2OH} = C_8H_{10}O_2$	$C_8H_9O_2$
C	69,90	70,05	69,57	70,08
H	6,80	6,64	7,25	6,57
O	—	—	23,18	23,35
			100,00	100,00

Die Formel dieses Reaktionsproduktes muß demnach verdoppelt werden $= C_{16}H_{18}O_4$, woraus sich dann folgende Konstitution ergibt:



$$C_6H_4<^{CH_2OH}_{CHOH}\!-\!\!-\!{}^{CH_2OH}_{CHOH}>C_6H_4.$$

Für die Richtigkeit dieser Formel spricht deutlich das Verhalten des Körpers bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali: man erhält neben Phtalsäure eine Säure, die in Zusammensetzung und allen ihren Eigenschaften mit der von Ador beschriebenen Diphtalylsäure übereinstimmt:



$$\begin{matrix} C_6H_4<^{CH_2OH}_{CHOH} \\ | \\ C_6H_4<^{CHOH}_{CH_2OH} \end{matrix} + 6O = \begin{matrix} C_6H_4<^{COOH}_{CO} \\ | \\ C_6H_4<^{CO}_{COOH} \end{matrix} + 4H_2O.$$

Das gleichzeitige Auftreten von Phtalsäure erklärt sich leicht aus dem Verhalten der Diphtalylsäure gegen Oxydationsmittel.

Während sich also bei der Reduktion die eine Seitenkette des Phtalaldehyds wie ein normales Aldehydradikal verhält und ein primäres Alkoholradikal liefert, verhält sich die andere wie das Radikal eines Ketons und verankert bei der Reduktion 2 Mol. des Aldehyds zu einem Pinakon.

Das Phtalylpinakon bildet schöne, weiße Nadeln, die bei 197° schmelzen. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform.

Das Phtalylpinakon ist jedoch nicht das einzige Reduktionsprodukt des Aldehyds mit Natriumamalgam; nur etwa der zehnte Teil des angewandten Aldehyds wird in dieser kristallisierten Form erhalten, der übrige größte Teil bildet eine in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht lösliche, zähflüssige Masse, die beim Trocknen über Schwefelsäure allmählich fester, in gelinder Wärme hornartig wird. Nach vielen vergeblichen Kristallisationsversuchen wurde dieselbe in kochendem Wasser gelöst, von ungelöstem Harz abfiltriert und die in der Kälte wieder ausgeschiedene ölige Masse nochmals in derselben Weise behandelt. Der jetzt nur noch schwach gelbliche, über Schwefelsäure getrocknete Sirup gab überraschenderweise bei der Analyse Zahlen, die bequem zu der Formel eines Aldehydalkohols der Phtalsäure führen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\COH\end{matrix}$
C	70,62	70,59
H	6,16	5,89
O	—	23,52
		100,00

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert dieser Körper wieder Phtalsäure.

Verhalten gegen Ammoniak und Schwefelammonium. Wässeriges Ammoniak löst den Phtalaldehyd allmählich zu dem Ammoniaksalz der Phtalaldehydsäure; auf die alkoholische und ätherische Lösung wirkt Ammoniak gar nicht ein; ebenso verhält sich Schwefelammonium. Selbst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 220° hatten Ammoniak und Schwefelammonium, beide in alkoholischer Lösung, noch nicht eingewirkt; erst als die Temperatur einige Stunden auf 240° erhalten wurde, war der Inhalt des mit alkoholischem Schwefelammonium beschickten Rohres nach dem Erkalten mit einem Gewirre langer, fadenförmiger Kristalle erfüllt. Der neue Körper ist so gut wie unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff; in kochendem Eisessig gelöst, kristallisiert er daraus beim Erkalten in feinen, meist sternförmig gruppierten Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen. Eine Analyse dieses Körpers liegt noch nicht vor.

Alkoholisches Ammoniak hatte auch bei 240° noch nicht auf Phtalaldehyd eingewirkt.

Verhalten gegen Anilin. Von allen übrigen allgemeinen Reaktionen hat bei dem Phtalaldehyd bis jetzt nur noch das von Schiff entdeckte Verhalten der Aldehyde gegen Anilin, den Aldehydsauerstoff gegen den Anilinrest C_6H_5N auszutauschen, zu einem Resultat geführt. Doch findet auch hier eine Reaktion erst über dem Siedepunkte des Anilins statt, während sie bei den übrigen Aldehyden schon größtenteils in der Kälte eintritt.

Man erhitzt Phtalaldehyd mit Anilin einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 200 bis 220°. Die entstandene Verbindung bleibt auch nach dem Erkalten in dem überschüssigen Anilin gelöst. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure werden dann glänzende Kristallflitter gefällt, die, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol kristallisiert, in schönen Blättchen erhalten werden.

Nach der Analyse ist auch hier nur eine Seitenkette als Aldehydgruppe aufgetreten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<{CH.NC_6H_5 \atop COH}$
C	80,30	80,38
H	5,27	5,27
N	—	6,70
O	—	7,65
		100,00

Die Anilinverbindung des Phtalaldehyds kristallisiert aus heißem Alkohol in sehr schönen, silberglänzenden Blättchen, die von Spuren anhaftenden Anilins leicht etwas violett gefärbt erscheinen. Der Körper ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Äther, leicht in Benzol und Chloroform. Er schmilzt bei 160°.

Durch Kochen mit konzentrierten Alkalien oder Säuren wird er nicht wieder zerlegt.

Vielleicht gelingt es, in diesem Körper die noch freie Seitenkette in die Carboxylgruppe überzuführen, in der anderen durch Elimination des Anilinrestes die Aldehydgruppe zu regenerieren, diese dann zu reduzieren und auf diese Weise zu der oben erwähnten mit der Phtalaldehydsäure isomeren Säure



$$C_6H_4<{CH_2OH \atop COOH}$$

zu gelangen.

Die weitere Untersuchung wird fortgesetzt.

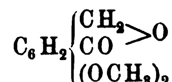
114. Julius Hessert: Über das Phtalid (Phtalaldehyd) und das Mekonin.

(München; Ber. 11, 237 [1878].)

In einer früheren Mitteilung über den Phtalaldehyd [1]) habe ich das Verhalten dieses Körpers beschrieben und daraus den Schluß gezogen, daß ihm unmöglich die Formel $C_6H_4(COH)_2$ zukommen könne. Andererseits habe ich es aber unterlassen, eine bestimmte Ansicht über seine Natur auszusprechen, weil es schwierig schien, alle Reaktionen mit einer der denkbaren Formen in Einklang zu bringen. Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich nun herausgestellt, daß die Bedenken, welche mich verhindert hatten, aus dem Verhalten des Phtalaldehyds gegen Alkalien die einfache Folgerung zu ziehen, daß dieser Körper ein lactidähnliches Anhydrid von der Zusammensetzung



sei, unbegründet sind, und daß derselbe daher vollständig dem Mekonin entspricht, für welches Beckett und Alder Wright [2]) bereits im Jahre 1876 die Formel



aufgestellt haben. Der bisher Phtalaldehyd genannte Körper ist daher jetzt als Anhydrid der Benzolorthoalkoholsäure



zu betrachten, wofür ich der Kürze halber die Bezeichnung „Phtalid" vorschlage.

Phtalid und saures schwefligsaures Natron.

Kolbe und Wischin [3]) sagen in ihrer Notiz über den Phtalsäurealdehyd:

„Wird die warme, wässerige Lösung mit einer konzentrierten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron vermischt, so gesteht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer aus langen, zarten, seideglänzenden Nadeln bestehenden Masse, wahrscheinlich schwefligsaures Phtalsäurealdehyd-Natron."

Diese Angabe war es, welche hauptsächlich dazu beigetragen hat, daß ich dem Phtalid trotz seines von den Aldehyden so abweichenden

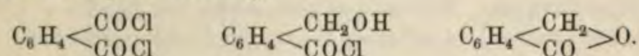
---

[1]) Ber. 10, 1445. — [2]) Journ. chem. soc. 29, 281. — [3]) Zeitschr. f. Chem. [2] 2, 315.

Verhaltens doch längere Zeit die oben angeführte Formel nicht zuschreiben zu können glaubte. Erst nach meiner ersten Publikation studierte ich diese Reaktion genauer und fand, daß die Angabe auf einem Irrtum beruht, die ausgeschiedenen Nadeln bestehen aus unveränderter Substanz und Äther entzieht dieselbe der Lösung vollständig

Entstehung des Phtalids aus Phtalsäurechlorid.

Die Bildung eines wie das Phtalid zusammengesetzten Körpers bei der Reduktion des Chlorids hat auf den ersten Blick etwas Befremdendes, läßt sich aber leicht erklären, wenn man sich der Beobachtungen von Baeyer[1]) über das Verhalten von Jodwasserstoff gegen Säurechloride erinnert. Dieses Reagens wirkt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen auf Säurechloride, z. B. auf Benzoylchlorür, nicht ein, reduziert dagegen augenblicklich Phtalsäurechlorid. Offenbar liegt der Grund dieses verschiedenen Verhaltens in der gegenseitigen Einwirkung der in der Orthostellung befindlichen COCl-Gruppen. Ist jedoch die eine dieser Gruppen reduziert, so hört für die andere diese Beeinflussung auf und sie befindet sich nun unter denselben Bedingungen wie das COCl im Benzoylchlorür. Die eine Gruppe wird dabei sofort in die Alkoholgruppe verwandelt, welche sich mit dem intakt gebliebenen COCl zum Anhydrid vereinigt:



$$C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\COCl\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O.$$

Benzolorthoalkoholsäure. Die in der ersten Mitteilung beschriebene Phtalaldehydsäure, welche bei der Behandlung von Phtalid mit Alkalien entsteht und beim Kochen mit Wasser oder beim trockenen Erhitzen auf 118° wieder in Phtalid übergeht, ist Benzolorthoalkoholsäure von der Zusammensetzung $C_6H_4 . CH_2(OH) . CO(OH)$, wie aus dem Verhalten des Phtalids gegen wässerige Jodwasserstoffsäure unzweifelhaft hervorgeht.

Verhalten des Phtalids gegen Jodwasserstoffsäure.

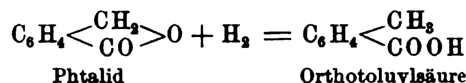
Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° wirkt in der Kälte nicht auf Phtalid ein, wohl aber schon bei gelindem Erwärmen. Wird Phtalid mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor einige Zeit am Rückflußkühler gekocht, so bildet sich Orthotoluylsäure, welche der Flüssigkeit durch Äther entzogen werden kann. Zur Reinigung wurde das ätherische Extrakt mit kohlensaurem Ammoniak geschüttelt, aus letzterem die Säure durch Salzsäure ausgefällt und zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 102 bis 103° (Fittig 102°) und zeigt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Orthotoluylsäure:

---

[1]) Ber. **10**, 123.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.COOH$	Gefunden
C	70,59	70,48
H	5,88	5,84

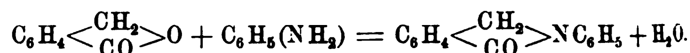
Die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichung:



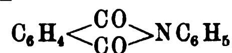
Phtalid Orthotoluylsäure

Verhalten des Phtalids gegen Anilin: Phtalidanil.

Die in der ersten Mitteilung beschriebene Anilinverbindung von der Zusammensetzung $C_{14}NOH_{11}$ entsteht nach folgender Gleichung:



Hiermit stimmt das Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel vollständig überein. Chromsäure, in Eisessig gelöst, gibt nämlich beim Erwärmen Phtalanil



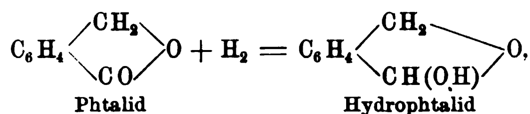
und alkalische Permanganatlösung beim längeren Kochen Phtalanilsäure.

Hydrophtalid. Natriumamalgam wirkt, wie bereits a. a. O. angegeben, auf Phtalid in alkalischer Lösung nicht reduzierend ein, indem nur Benzolorthoalkoholsäure gebildet wird. In saurer Lösung entsteht dagegen als Hauptprodukt ein sirupartiger Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$, das Hydrophtalid. Die außerordentliche Leichtigkeit, mit der diese Reduktion von statten geht, schien anfangs gegen die oben angenommene Formel des Phtalids zu sprechen, weil diese in bezug auf die Anordnung des sauerstoffhaltigen Teils dem Benzoesäurebenzyläther entspricht, von dem man ebensowenig, wie von den anderen Äthern der Benzoesäure wußte, daß er leicht reduzierbar sei. Indessen hat sich auch diese Schwierigkeit dadurch gehoben, daß, wie Herr Baeyer mir mitgeteilt hat, Benzoesäureäthyl- und -phenyläther durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung sehr leicht reduziert wird, eine Reaktion, welche allgemeinerer Natur zu sein scheint, da auch der Phtalsäureäthyl- und -phenyläther sich ähnlich verhält. Diese Neigung, Wasserstoff aufzunehmen, kann übrigens nicht überraschen, da auch die freie Benzoesäure nach Herrmann[1]) durch Natriumamalgam in saurer Lösung reduziert und zum größten Teil in Benzylalkohol übergeführt wird.

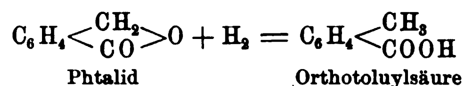
Da nach den allerdings nur vorläufigen Versuchen die Wasserstoffaddition bei den Äthern der Benzoesäure nicht von dem Anhydridsauerstoff, sondern von der CO-Gruppe abhängt, so kann es kaum

[1]) Lieb. Ann. 132, 75.

zweifelhaft sein, daß die Reduktion des Phtalids durch Natriumamalgam in saurer Lösung nach folgender Gleichung verläuft:

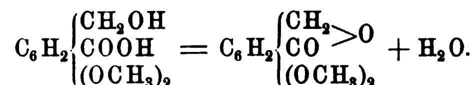


während Jodwasserstoff die mit dem Hydrophtalid isomere Orthotoluylsäure durch Sprengung der Anhydridbindung erzeugt:



Dimethoxylierte Benzolorthoalkoholsäure (Mekoninsäure).

Beckett und Alder Wright haben a. a. O. die Löslichkeit des Mekonins in Alkalien dadurch erklärt, daß dasselbe Wasser aufnimmt unter Bildung einer Alkoholsäure, welche bei der Abscheidung durch eine stärkere Säure sofort wieder unter Verlust des gebundenen Wassers in Mekonin zurückgeführt wird:



Meines Wissens haben weder die genannten Autoren noch andere Chemiker ein Salz dieser hypothetischen Säure, welche man auch Mekoninsäure nennen kann, untersucht. Ich habe deshalb diese Lücke auszufüllen gesucht. Löst man Mekonin in Barytwasser und verdampft die Lösung nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure auf dem Wasserbade zur Trockne, so erhält man ein gummiartiges Barytsalz der Mekoninsäure von der Zusammensetzung



	Gefunden	Berechnet
Ba	24,46	24,51

Die Mekoninsäure ist also, wie die Theorie es verlangt, eine einbasische Säure.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und gibt beim Zersetzen mit einer stärkeren Säure Mekonin, es findet hier also die Wasserabspaltung leichter statt als beim Phtalid. Mit Silbernitrat und Kupferchlorid gibt die konzentrierte Lösung des Salzes Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von freiem Mekonin zersetzen.

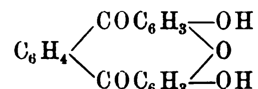
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

118a. Å. G. Ekstrand: Über Hydrochinonphtaleïn.

(München; Ber. 11, 713 [1878].)

Nachdem das Hydrochinon durch Nietzkis[1]) schöne Darstellungsmethode ein sehr leicht zugänglicher Körper geworden, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer die von Grimm[2]) begonnene, aber wegen Mangel an Material nicht weiter geführte Untersuchung des Hydrochinonphtaleïns wieder aufgenommen. Zur Darstellung des Hydrochinons habe ich im wesentlichen den von Nietzki eingeschlagenen Weg befolgt, nur fand ich es zweckmäßiger, das Rohprodukt nicht aus Toluol umzukristallisieren, sondern es in konzentrierter, wässeriger Lösung unter Zusatz von etwas schwefliger Säure mit Tierkohle zu kochen, worauf das Hydrochinon aus der abfiltrierten Lösung nach einigem Stehen in großen, farblosen Prismen auskristallisiert.

Die Zusammensetzung des Phtaleïns ist die von Grimm angegebene,



es ist also mit dem Fluoresceïn isomer, verhält sich aber wie das Phtaleïn des Phenols und entspricht darin vollständig dem Phtaleïn des Orcins[3]). Wie dieses letztere gibt es eine Diacetyl- und eine Pentabromverbindung. Bei der Reduktion mit Natronlauge und Zinkstaub nimmt es 2 At. Wasserstoff auf und gibt ein schön kristallisierendes Phtalin. Doch ist dazu längeres Kochen notwendig, bei kürzerem erhält man ein harziges Produkt wie das von Grimm beschriebene.

Hydrochinonphtaleïn. Grimm hat bei der Darstellung des Phtaleïns mit Schwefelsäure immer nur 20 bis 25 Proz. erhalten, ich war darin nicht glücklicher und habe daher die Anwendung des Zinnchlorids vorgezogen, wobei die Ausbeute 70 Proz. von der angewendeten Menge Hydrochinon übersteigt.

2 Mol. Hydrochinon werden mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und dem zwei- bis dreifachen Gewichte an Zinnchlorid 12 bis 14 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Das Produkt wird zum Entfernen von Zinnchlorid und unverändertem Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid andauernd mit Wasser gekocht. Im Anfange zähe, wird es allmählich kristallinisch, besonders wenn man Sorge trägt, die Kuchen möglichst zu zerkleinern. Der kristallinische Rückstand wird in verdünntem Weingeist gelöst und lange mit Tierkohle gekocht.

Das Filtrat, zuerst trübe, erstarrt nach und nach zu einer Masse verfilzter Nadeln.

---

[1]) Ber. 10, 1934 und 2003. — [2]) Ber. 6, 506. — [3]) Emil Fischer, Lieb. Ann. 183, 63.

Das reine Phtaleïn ist farblos und schmilzt bei 226 bis 227° (unkorr.), Grimm gibt 233 bis 234° an.

Es löst sich sehr unbedeutend in heißem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Tafeln aus. Holzgeist, Weingeist, Eisessig und Aceton nehmen es leicht auf, besonders beim Erwärmen. Äther verhält sich ebenso und gibt beim Verdunsten lange Nadeln. Chloroform und Benzol lösen auch beim Erwärmen nur wenig und Ligroin scheint gar nichts davon aufzunehmen.

Die aus Weingeist kristallisierenden Nadeln sind, wie Grimm angegeben hat, eine Alkoholverbindung mit 1 Mol. Alkohol.

Wenn die weingeistige Lösung des Phtaleïns mit viel Wasser versetzt wird, erhält man einen Niederschlag von Nadeln, die sich aber bei anhaltendem Kochen in flimmernde Blättchen umwandeln. Das Salz enthält jetzt, nach Grimm, statt des Alkohols 1 Mol. Wasser, was ich auch bestätigt fand.

Die Leichtigkeit, womit sich Wasser und Alkohol durcheinander ersetzen lassen, läßt vermuten, daß das Wasser als Kristallwasser und nicht zur Bildung von Hydroxylgruppen, d. h. zur Bildung eines Tetrahydrates ins Molekül eingetreten ist.

Für diese Auffassung scheint auch der Umstand zu sprechen, daß 1 Mol. H_2O verhältnismäßig leicht, schon unter 160° aus der Verbindung ausgetrieben wird. Außerdem habe ich keinen Unterschied in den Eigenschaften und Verhältnissen des wasserhaltigen und des getrockneten Produktes auffinden können. Namentlich ist die Darstellung eines Tetraacetylphtaleïns nicht gelungen.

Durch alkalische Flüssigkeiten wird das Phtaleïn tiefviolett gefärbt. Beim Kochen oder auch beim Stehen wird die Lösung bald braun und mißfarbig. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es mit roter Farbe gelöst. Die letztgenannte Säure scheint damit eine kristallisierende Verbindung zu geben, die wahrscheinlich der Chlorwasserstoffverbindung des Orcinphtaleïns [1]) entspricht, aber nicht näher untersucht wurde.

I. 0,3835 g gaben 1,0140 CO_2 und 0,1342 H_2O.
II. 0,2900 „ „ 0,7678 CO_2 „ 0,0980 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
C	72,29	72,12	72,21
H	3,61	3,88	3,76

I. War aus Weingeist umkristallisiert und der Kristallalkohol verjagt. II. War durch Kochen der weingeistigen Lösung mit Wasser erhalten und das Kristallwasser ausgetrieben.

Diacetylphtaleïn, $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, wird durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen des Phtaleïns mit Essigsäureanhydrid erhalten. Die Lösung wird mit Alkohol oder Holzgeist verdunstet und der

[1]) Lieb. Ann. **183**, 68.

Rückstand in siedendem Holzgeist gelöst; beim Erkalten scheiden sich schöne, farblose Kristalle aus, die bei 210° (unkorr.) schmelzen. Die Verbindung kann mit Natronlauge lange gekocht werden, ohne sich zu zersetzen.

0,2188 g gaben 0,5550 CO_2 und 0,0760 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	69,23	69,20
H	3,84	3,84

Bromverbindungen. Wenn eine Lösung von Phtaleïn in Alkohol oder Eisessig mit Brom versetzt und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen wird, so bekommt man beim Verdünnen mit Wasser einen gelben, flockigen Niederschlag, der auch von schwachem Weingeist gelöst wird, aber bis jetzt nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Pentabromphtaleïn, $C_{20}H_7Br_5O_5$. Gibt man zu einer Eisessiglösung des Phtaleïns einen Überschuß an Brom und kocht längere Zeit, so fällt ein gelber, kristallinischer Niederschlag heraus, der sich nicht mehr in Eisessig löst. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Digerieren mit schwefelsäurehaltigem Wasser wird er wiederholt mit Aceton ausgekocht, so lange dieses noch gefärbt wird. Der Rückstand bildet ein farbloses Kristallpulver, das sich in Nitrobenzol ziemlich leicht löst und daraus in kleinen Tafeln kristallisiert. In den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln scheint es beinahe unlöslich zu sein. Es schmilzt über 300°. In Alkalien löst es sich farblos.

0,2200 g gaben 0,2705 CO_2 und 0,0310 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	33,01	33,54
H	0,96	1,54

In der ursprünglichen, essigsauren Mutterlauge scheint ebenso wie in dem Aceton, womit das Pentabromphtaleïn digeriert worden ist, eine niedrigere Bromierungsstufe enthalten zu sein, die ich bis jetzt nicht in einem Zustande genügender Reinheit habe darstellen können.

Phtalin, $C_{20}H_{14}O_5$. Phtaleïn wird mit Natronlauge und Zinkstaub vier Stunden erhitzt, nachher verdünnte Schwefelsäure zugegeben und das Gemenge schließlich mit Äther ausgezogen. Der Ätherauszug, möglichst vom Wasser befreit, wird mit Benzol bis zur Trübung versetzt und der größte Teil des Äthers abdestilliert. Die rückständige Lösung wird jetzt der freiwilligen Verdunstung überlassen und gibt in kurzer Zeit große, farblose, tafelförmige Kristalle, die, wie es scheint, 1 Mol. Benzol enthalten; denn 0,7510 g der zwischen Papier gut gepreßten Substanz verloren bei 100 bis 110° 0,1365 g = 18,2 Proz. 1 Mol. C_6H_6 verlangt 18,9 Proz. Der Schmelzpunkt des Phtalins liegt bei 202 bis 203° (unkorr.).

Es löst sich farblos in Alkalien; beim Stehen, schneller beim Er-

wärmen, wird es unter Rückbildung des Phtaleïns violett gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe; die Lösung gibt beim Verdünnen mit Wasser einen olivgrünen, flockigen Niederschlag des Phtalidins, der sich in Äther mit grüner Fluorescenz löst. Die ätherische Lösung scheint sich jedoch bald zu oxydieren und setzt ein schwarzviolettes Pulver ab. Mit Chlorwasserstoffsäure scheint das Phtalin keine Verbindung zu geben.

I. 0,2345 g gaben 0,6173 CO_2 und 0,0938 H_2O.
II. 0,1792 „ „ 0,4707 CO_2 „ 0,0685 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
C	71,85	71,81	71,65
H	4,19	4,43	4,24

Diacetylphtalin, $C_{20}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$, wird durch zweistündiges Kochen des Phtalins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Das Produkt wird wie das Diacetylphtaleïn gereinigt und aus Holzgeist umkristallisiert. Es ist in diesem Lösungsmittel viel löslicher als das Diacetylphtaleïn und kristallisiert in farblosen Prismen, die bei 190 bis 191° (unkorr.) schmelzen. Von Alkalien wird es anfangs nicht angegriffen, aber schon bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung violett gefärbt.

0,1974 g gaben 0,4975 CO_2 und 0,0761 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	68,89	68,74
H	4,30	4,30

---

122. Mit J. B. Burkhardt: Über das Diimidophtaleïn des Phenols.

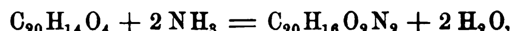
(München; Ber. 11, 1297 [1878].)

Wässeriges Ammoniak wirkt bei höherer Temperatur leicht auf das Phtaleïn des Phenols ein und erzeugt einen stickstoffhaltigen Abkömmling desselben. In bezug auf die Natur dieses Körpers lag die Ansicht am nächsten, daß in dem Phtaleïn zwei Hydroxyle durch die Amidogruppe ersetzt werden, ähnlich wie unter denselben Bedingungen aus dem Alizarin amidartige Körper entstehen. Die Untersuchung der Substanz hat indessen gezeigt, daß die Hydroxylgruppen intakt bleiben und die Sauerstoffatome der beiden CO-Gruppen durch NH ersetzt werden. Es ist dieses wieder ein neues Beispiel dafür, daß bei der Bildung der Phtaleïne die Festigkeitsverhältnisse nur wenig geändert werden.

Das Diimidophtaleïn des Phenols.

Erhitzt man Phenolphtaleïn mit 10 Teilen wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 160 bis 170° C, so geht die violette Farbe der Flüssig-

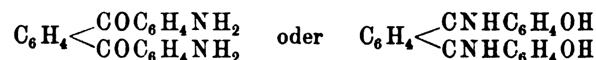
keit in Gelb über, ohne daß sich etwas ausscheidet. Auf Zusatz einer Säure entsteht ein gelblicher, amorpher Niederschlag, der durch Tierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und aus Benzol-Alkohol umkristallisiert werden kann. So erhält man den Körper in farblosen kleinen, spitzen Nadeln, die, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_2N_2$ besitzen. Das Diimidophtaleïn fängt bei 260° an sich rot zu färben und schmilzt bei 265 bis 266°. In kochendem Wasser ist es etwas löslich; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig und setzt nach einigem Stehen kleine, farblose Kristalle ab. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; in Benzol, Chloroform beinahe unlöslich. Die Bildung des Körpers findet nach folgender Gleichung statt:



$$C_{20}H_{14}O_4 + 2\,NH_3 = C_{20}H_{16}O_2N_2 + 2\,H_2O,$$

und nach derselben Gleichung zersetzt er sich auch wieder in Phtaleïn und Ammoniak, wenn man ihn mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C erwärmt.

Da in dem Phtaleïn zwei Paar von Sauerstoffatomen in verschiedenen Stellungen existieren, so könnte man zweifelhaft sein, ob die Formel der Substanz ist:



$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COC_6H_4NH_2\\COC_6H_4NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CNHC_6H_4OH\\CNHC_6H_4OH\end{matrix}$$

Das Verhalten derselben entscheidet für die letztere Formel. Der Körper ist nämlich sehr leicht und zwar farblos in Alkalien löslich und wird durch Säuren in amorphen, farblosen Flocken gefällt, während er in Salzsäure nicht mehr löslich ist als in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn zwar mit gelber Farbe, Wasser fällt ihn aber unverändert wieder aus. Ein Körper von einer der ersten Formel entsprechenden Zusammensetzung müßte basischer Natur sein.

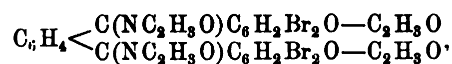
Das Tetrabromdiimidophtaleïn des Phenols.

Tetrabromphtaleïn, mit der 10 fachen Menge wässerigen Ammoniaks drei Stunden auf 160 bis 180° C erhitzt, gibt eine braune Flüssigkeit, in der sich wechselnde Mengen großer, bräunlicher Kristalle befinden. Die ganze Masse wird mit Salzsäure versetzt und der schmutzig gelbe Niederschlag nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält so farblose, kurze Nadeln von dem Tetrabromdiimidophtaleïn des Phenols:



$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CNHC_6H_2Br_2OH\\CNHC_6H_2Br_2OH\end{matrix}$$

Der Körper schmilzt über 280° C, löst sich in Alkalien farblos und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Mit Essigsäureanhydrid gibt er eine in farblosen Nadeln kristallisierende, bei 241° schmelzende Tetraacetylverbindung



$$C_6H_4<\begin{matrix}C(NC_2H_3O)C_6H_2Br_2O-C_2H_3O\\C(NC_2H_3O)C_6H_2Br_2O-C_2H_3O\end{matrix},$$

ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der oben angenommenen Konstitution.

Das Dibromdinitrodiimidophtaleïn des Phenols.

Salpetrige Säure greift die Imidogruppe nicht an; leitet man dieselbe in eine alkoholische Lösung der gebromten Imidosubstanz, so scheiden sich kleine, gelbe Kristalle ab von der Zusammensetzung:



$$C_6H_4<\begin{matrix}CNHC_6H_2BrNO_2.OH\\CNHC_6H_2BrNO_2.OH\end{matrix}$$

2 At. Brom werden also von der Nitrogruppe verdrängt in ähnlicher Weise, wie dieses auch beim Behandeln des Tetrabromfluoresceïns mit Salpetersäure stattfindet.

---

123. Mit J. B. Burkhardt: Dioxybenzophenon aus Phenolphtaleïn.

(München; Ber. 11, 1299 [1878].)

Beim Schmelzen von Phenolphtaleïn mit Kali erhält man eine Substanz, welche in einer vorläufigen Mitteilung[1]) als Hydrat des Phtaleïns bezeichnet worden ist, aber die Zusammensetzung eines zweifach hydroxylierten Benzophenons besitzt.

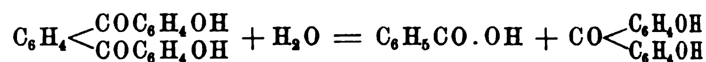
Dioxybenzophenon.

Zur Darstellung dieser Substanz löst man 5 *g* Phenolphtaleïn in wenig Kalilauge auf und schmilzt nach Zusatz von 20 *g* festem Kali über freiem Feuer unter lebhaftem Umrühren. Die violette Farbe der Schmelze geht allmählich in Rot und dann in Gelb über. Man unterbricht die Operation, wenn die Masse nur noch schwach rot gefärbt ist. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung der Schmelze lange, farblose Nadeln ab, welche zur Entfernung der anhaftenden Benzoesäure mit Wasser gekocht und dann unter Anwendung von Tierkohle daraus umkristallisiert werden. Aus einer heißen, konzentrierten, wässerigen Lösung scheidet sich die Substanz, solange die Flüssigkeit noch warm ist, in kleinen, tafelförmigen Kristallen aus, beim weiteren Erkalten in mehrere Centimeter langen Nadeln. Dieselben Nadeln werden aus verdünnter Lösung und beim schnellen Abkühlen einer konzentrierten Lösung erhalten, wobei die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse erstarrt. Beide Arten von Kristallen enthalten kein Kristallwasser. Die

---

[1]) Ber. 9, 1232.

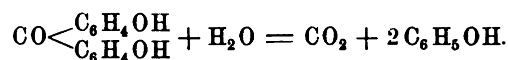
Zersetzung des Phenolphtaleïns in Dioxybenzophenon und Benzoesäure geschieht nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4{<}^{COC_6H_4OH}_{COC_6H_4OH} + H_2O = C_6H_5CO.OH + CO{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}$$

Die Ausbeute ist die berechnete. Das Dioxybenzophenon schmilzt bei 206° C und destilliert bei stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung. Das Destillat erstarrt zu einer kristallinischen Masse; in Alkalien löst es sich farblos. Die wässerige Lösung der Substanz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, die wesentlichsten Reaktionen der Substanz sind folgende:

1. Mit Kali bei hoher Temperatur geschmolzen, zerfällt sie in CO_2 und Phenol



$$CO{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH} + H_2O = CO_2 + 2\,C_6H_5OH.$$

2. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, gibt dieselbe eine farblose, in Nadeln kristallisierende Diacetylverbindung, welche bei 148° C schmilzt

Gail[1]) hat durch Oxydation des Dioxydiphenylmethans ein Dioxybenzophenon dargestellt, welches in den Schmelzpunkten eine Differenz von 4° C zeigt, da dieselbe aber auffallenderweise bei der ursprünglichen und der Acetylsubstanz 4° C in demselben Sinne beträgt, so sind wahrscheinlich beide Substanzen identisch.

	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt nach Gail
Dioxybenzophenon	206	210
Diacetyldioxybenzophenon	148	152

3. Gegen Brom verhält sich die Substanz wie das Phenolphtaleïn und liefert ein Tetrabromsubstitutionsprodukt, welches in farblosen Nadeln, kurzen Prismen oder körnigen Kristallen kristallisiert, bei 213 bis 214° schmilzt und bei hoher Temperatur unzersetzt destilliert.

4. Natronlauge und Zinkstaub verwandeln den Körper in eine Substanz, welche ihrem Verhalten nach ein Dioxybenzhydrol ist, ihrer Unbeständigkeit wegen aber nicht analysiert werden konnte. Versetzt man nämlich die farblose, alkalische Lösung mit einer Säure, so scheidet sich ein rotes, harziges Kondensationsprodukt ab, welches sich mit dunkel blauvioletter Farbe in Kalilauge löst.

Das Phtalideïn des Phenols verhält sich beim Schmelzen mit Kali ebenso wie das Phtaleïn.

---

[1]) Ber. 11, 746.

124. Mit C. Schraube: Über Bromrosochinon aus Phenolphtaleïn.

(München; Ber. **11**, 1301 [1878].)

Das Tetrabromphtaleïn des Phenols wird in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure in eigentümlicher Weise zersetzt, indem ein chinonartiger Körper entsteht, das Bromrosochinon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon des Tetrabromdiphenyls ist. Es entspricht diese Substanz offenbar dem kürzlich von Kämmerer und Benziger[1]) bei der Behandlung von Phenol mit Jod in alkalischer Lösung erhaltenen Chinon des Tetrajoddiphenyls.

Bromrosochinon.

5 g amorphes Tetrabromphtaleïn werden in 250 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und hierzu eine Lösung von 5 g Salpeter in 50 g Schwefelsäure schnell hinzugefügt. Die Masse wird unter Abkühlung umgeschüttelt und etwa eine Viertelstunde stehen gelassen. Der durch Vermischen der intensiv violetten Flüssigkeit mit Wasser erhaltene Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gekocht, wodurch er, ohne sich erheblich zu lösen, kristallinisch wird. Das Bromrosochinon ist im kristallisierten Zustande außerordentlich schön und erscheint im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden stahlblau. Es löst sich ohne Zersetzung mit violetter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, in anderen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich.

Bromrosohydrochinon.

Alkoholisches Kali, alkoholische schweflige Säure oder saures, schwefligsaures Kali führen das rote Chinon in ein farbloses Hydrochinon über, welches, in Eisessig gelöst, durch Zusatz der nötigen Menge rauchender Salpetersäure wieder in das Chinon zurückgeführt wird. Das Hydrochinon zeigt den Schmelzpunkt 264° und sublimiert bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung. In Alkalien ist es farblos ohne Zersetzung löslich. Bei der Analyse beider Verbindungen wurde stets der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden; indessen führen die erhaltenen Zahlen doch mit Bestimmtheit zu den Formeln:



$$C_{12}H_4Br_4O_2 \text{ und } C_{12}H_6Br_4O_2.$$

Für das Chinon berechnet: C 28,8, H 0,8, Br 64. **Gefunden:** C 29,4, H 0,98, Br 64,24.

Für das Hydrochinon berechnet: C 28,7, H 1,2, Br 63,7. **Gefunden:** C 29,2, H 1,4, Br 64,2.

---

[1]) Ber. **11**, 557.

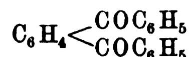
Es ist also keinem Zweifel unterworfen, daß der erste Körper das Tetrabromchinon des Diphenyls ist und der zweite das dazu gehörige Hydrochinon. Bei der Entstehung des Chinons aus dem Tetrabromphtaleïn muß demnach Phtalsäure abgespalten werden, welche sich in der Tat auch in der von der Darstellung herrührenden Mutterlauge nachweisen ließ.

---

126. Über das Diphenylphtalid (Phtalophenon) und das Phenolphtaleïn.

(München; Ber. 12, 642 [1879].)

Friedel und Crafts haben vor einem Jahre[1]) vermittelst ihrer in bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute erinnernden Chloraluminiummethode aus Phtalylchlorür und Benzol einen Körper dargestellt, dem sie die Formel



$$C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}$$

und den Namen Phtalophenon gaben.

Da es wahrscheinlich erschien, daß das Studium dieser durch Bildung und Zusammensetzung den Phtaleïnen so nahe stehenden Substanz am besten geeignet sein würde, die durch Herrn Hesserts[2]) Untersuchungen über den Phtalaldehyd hervorgerufene Unsicherheit in bezug auf die Richtigkeit meiner früheren Phtaleïnformeln zu beseitigen, so wandte ich mich an die genannten Herren mit der Bitte, das Phtalophenon in den Kreis der Untersuchung ziehen zu dürfen. Mit der liebenswürdigsten Bereitwilligkeit wurde dieses gestattet und mir dadurch die Möglichkeit gegeben, die Geschichte des Phenolphtaleïns zu einem definitiven Abschluß zu bringen.

Das Resultat dieser Untersuchung ist in kurzem folgendes.

1. Das Phenolphtaleïn ist ein Dioxysubstitutionsprodukt des sog. Phtalophenons.

2. Das sog. Phtalophenon ist kein Keton, sondern ein Diphenylphtalid.

Überführung des sog. Phtalophenons in Phenolphtaleïn.

Trägt man Phtalophenon bei gewöhnlicher Temperatur in rauchende Salpetersäure ein, so erhält man ein Gemenge isomerer Dinitrophtalophenone. Da die Trennung derselben nicht sofort gelang, wurde das aus Holzgeist umkristallisierte Rohprodukt mit Zinn und Salzsäure reduziert, die gebildete Amidoverbindung nach Entfernung des Zinns mit Soda gefällt, und der Niederschlag in heißem Alkohol gelöst. Beim

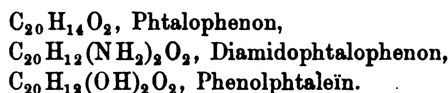
---

[1]) Revue scientifique, 2 mars 1878. — [2]) Ber. 10, 1445; 11, 237.

Erkalten scheiden sich diamantglänzende, dicke Tafeln aus, welche bei 179 bis 180° schmelzen und die Zusammensetzung eines Diamidophtalophenons besitzen. Beim Eindampfen werden Kristallkrusten einer bei 205° schmelzenden, isomeren Diamidoverbindung in geringerer Menge erhalten.

Die bei 179 bis 180° schmelzende Base löst sich in Salzsäure farblos, in Essigsäure dagegen mit rotvioletter Farbe. Mit Holzgeist und Salzsäure erhitzt, liefert sie eine grüne Substanz, welche möglicherweise mit dem von O. Fischer[1]) aus Phtalylchlorür und Dimetylanilin dargestellten Farbstoff identisch ist.

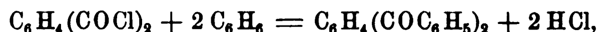
Erwärmt man eine mit salpetrigsaurem Kali versetzte saure Lösung des Diamidophtalophenons, so bildet sich unter Gasentwickelung eine Substanz, welche sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe löst und alle Eigenschaften des Phenolphtaleïns, unter anderem die Bildung von Phtalidin und Phtalideïn, zeigt. Das Phenolphtaleïn ist daher ein Dioxyphtalophenon:



$C_{20}H_{14}O_2$, Phtalophenon,
$C_{20}H_{12}(NH_2)_2O_2$, Diamidophtalophenon,
$C_{20}H_{12}(OH)_2O_2$, Phenolphtaleïn.

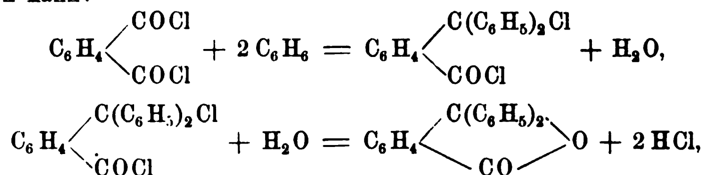
Konstitution des sog. Phtalophenons.

Betrachtet man die Gleichung, welche Friedel und Crafts für die Bildung des Phtalophenons aufgestellt haben,



$$C_6H_4(COCl)_2 + 2\,C_6H_6 = C_6H_4(COC_6H_5)_2 + 2\,HCl,$$

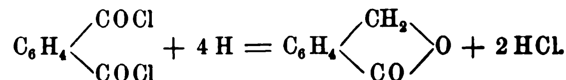
und die vollständig der Bildung des Benzophenons aus Benzoylchlorür und Benzol entspricht, so muß es im ersten Augenblick sehr unwahrscheinlich erscheinen, daß die Reaktion einen anderen Weg nehmen könnte. Und doch ist dies der Fall, es wirkt nämlich das Aluminiumchlorid nicht auf das Chlor, sondern auf ein Sauerstoffatom der einen COCl-Gruppe ein und veranlaßt die Ersetzung desselben durch $2\,(C_6H_5)$ so daß man den Vorgang in zwei aufeinander folgende Prozesse zerlegen kann:



$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 2\,C_6H_6 = C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2Cl\\COCl\end{cases} + H_2O,$$

$$C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2Cl\\COCl\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2\\CO\end{cases}\!\!>O + 2\,HCl,$$

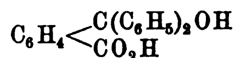
genau entsprechend der Bildung des Phtalids:



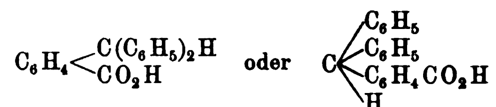
$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 4\,H = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CO\end{cases}\!\!>O + 2\,HCl.$$

[1]) Ber. 10, 952.

Die nahe Verwandtschaft des Phtalophenons mit dem Phtalid tritt zwar in dem Verhalten dieser Körper nicht sofort zutage. Denn während das Phtalid schon in der Kälte von Alkalien in die zugehörige Alkoholsäure verwandelt wird, kann man das Phtalophenon mit Kalilauge kochen, ohne daß es sich verändert. Löst man es aber in kochender, alkoholischer Kalilauge, setzt Wasser hinzu und kocht den Alkohol weg, so bleibt es in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und zwar in Form der Alkoholsäure:



Der Beweis hierfür ist leicht beizubringen, obgleich bei der Abscheidung dieser Substanz durch Säuren Rückbildung von Phtalophenon unter Wasseraustritt stattfindet. Man braucht die Säure nämlich nur zu reduzieren, um nach Entfernung des alkoholischen Hydroxyls eine sehr beständige Säure zu erhalten, die nichts anderes als Triphenylmethancarbonsäure ist:

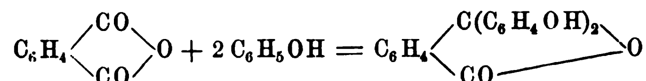


Zur Darstellung derselben kocht man das Phtalophenon mit konzentrierter, alkoholischer Natronlösung, bis nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols die Flüssigkeit klar bleibt, und erhitzt dann die Flüssigkeit noch einige Zeit mit Zinkstaub zum Sieden. Aus der verdünnten und abfiltrierten Flüssigkeit scheiden Säuren farblose, zu Flocken vereinigte Nädelchen ab, welche, aus Alkohol umkristallisiert, in großen, bei 155 bis 157° schmelzenden Nadeln erhalten werden. Wie das Diphenylphtalid dem Phenolphtaleïn, so entspricht die Triphenylmethancarbonsäure dem Phtalin. Beide Substanzen sind ausgesprochene Säuren, welche kohlensauren Kalk unter Aufbrausen lösen, beide gehen mit konzentrierter Schwefelsäure in ein Phtalidin und durch darauf folgende Oxydation in ein Phtalideïn über. Beim Erhitzen der Triphenylmethancarbonsäure entsteht eine noch nicht näher untersuchte Substanz, schmilzt man die Säure aber mit überschüssigem Barythydrat, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung eine sehr reichliche Quantität von Triphenylmethan. Das Destillat liefert, in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 92.5°, welche durch Oxydation in einen bei 159° schmelzenden Körper verwandelt werden, der offenbar mit dem bei 157° schmelzenden Triphenylcarbinol identisch ist. Am entscheidendsten für die Erkennung des Triphenylmethans ist die Fischersche Rosanilinprobe durch Nitrieren, Reduzieren und Erhitzen des salzsauren Salzes. Nach diesem Verfahren wurde in der Tat auch Rosanilin erhalten, dessen Spektrum die bekannten Erscheinungen des Fuchsinspektrums zeigte. Die Analyse

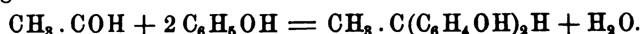
ergab endlich Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Triphenylmethans übereinstimmen.

Konstitution des Phenolphtaleïns und seiner Abkömmlinge.

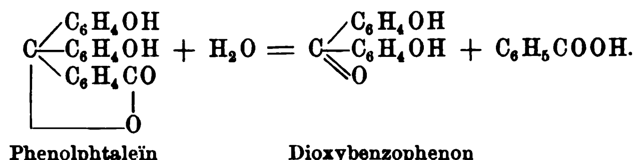
Aus den eben beschriebenen Versuchen geht hervor, daß das Phenolphtaleïn ein Dioxydiphenylphtalid ist, und es bleibt nur noch übrig, zu zeigen, daß das Verhalten dieses Körpers und seiner Derivate mit der angenommenen Formel übereinstimmt. Was die Bildung des Phtaleïns zunächst betrifft, so findet dieselbe nach folgender Gleichung statt:



und entspricht vollständig der Einwirkung der Aldehyde auf Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel:

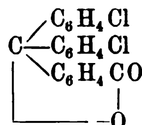


Die Bildung von Dioxybenzophenon neben Benzoesäure beim Schmelzen mit Kali erklärt sich folgendermaßen:

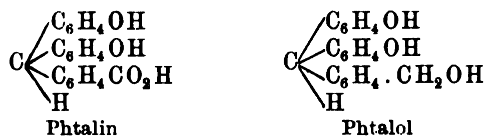


Phenolphtaleïn Dioxybenzophenon

Das bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor entstehende Chlorid ist ein Dichlordiphenylphtalid,

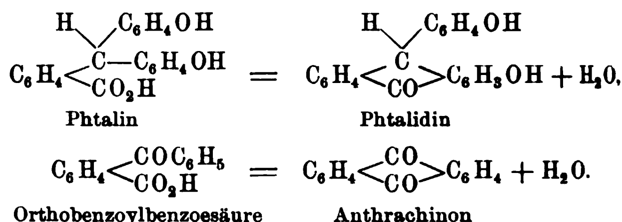


welches sich vollständig wie das Diphenylphtalid verhält. Das Phtalin ist die Dioxytriphenylmethancarbonsäure, und das Phtalol der dazugehörige Alkohol:



Phtalin Phtalol

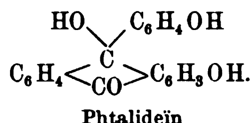
Das Phtalin gibt mit Essigsäureanhydrid eine Di-, das Phtalol eine Triacetylverbindung. Auch die Bildung der Phtalidingruppe erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daß bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf das Phtalin die Carboxylgruppe ebenso in ein Phenol eingreift, wie bei der Bildung des Anthrachinons aus Orthobenzoylbenzoesäure ein Carboxyl in ein Benzol:



Phtalin Phtalidin

Orthobenzoylbenzoesäure Anthrachinon

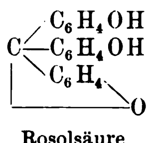
Das Phtalideïn, welches durch Oxydation des Phtalidins entsteht, verhält sich zu diesem wie das Triphenylcarbinol zum Triphenylmethan:



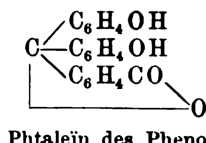
Phtalideïn

Da die Triphenylmethancarbonsäure mit der größten Leichtigkeit durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure die Phtalidinkondensation erleidet, so wird es wahrscheinlich auch gelingen, den dem Phtalidin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff darzustellen, welcher, wenn die eben ausgesprochene Ansicht richtig ist, ein Phenylanthracen sein müßte. Herr Schillinger ist mit diesen Versuchen beschäftigt.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die nahen Beziehungen hinweisen, welche zwischen dem Phtaleïn und der Rosolsäure stattfinden, und welche gerade deshalb besonderes Interesse beanspruchen, weil die Konstitution beider Verbindungen nur in dem Punkte verschieden ist, der als der Grund der Färbung angesehen werden muß:



Rosolsäure



Phtaleïn des Phenols

Eine ausführliche Abhandlung über das Phenolphtaleïn erscheint demnächst in den Annalen, die Formeln der anderen Phtaleïne werde ich in einem der nächsten Hefte dieser Berichte besprechen.

127. Julius Hessert: Über den Phtalalkohol[1].

(München; Ber. 12, 646 [1879].)

20 g Phtalylchlorid werden in etwa 100 g Eisessig gelöst und hierauf unter fortwährendem Kochen der Flüssigkeit ein Überschuß von Natriumamalgam eingetragen. Alsdann wird mit Wasser verdünnt, sich ausscheidende, harzige Materien entfernt und mit Äther extrahiert.

[1]) Fortsetzung der Untersuchung über das Phtalid, Ber. 11, 237.

Von dem nach Abdestillieren des Äthers bleibenden Rückstand wird die Essigsäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt. Zur weiteren Reinigung kocht man die zurückbleibende zähflüssige Masse mit Wasser aus, wobei abermals harzige Körper ungelöst bleiben. Aus der wässerigen Lösung aber wird das Reduktionsprodukt wieder mittelst Äther extrahiert, welches nach Verdunsten des letzteren eine noch schwach gelb gefärbte, sirupdicke Flüssigkeit bildet. Bei anhaltender Winterkälte erstarrt diese zu einer körnigen Kristallmasse, die, durch starkes Pressen von anhaftendem Öl befreit, farblos wird und sich nach Eigenschaften und Zusammensetzung als der der Phtalsäure entsprechende Alkohol erweist.

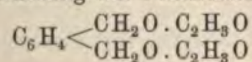
	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{smallmatrix}$
C	69,33	—	Proz.	69,57 Proz.
H	6,92	7,29	„	7,25 „

Durch übermangansaures Kali wird der Phtalalkohol in Phtalsäure übergeführt. (Salpetersäure liefert nur Phtalid, das von diesem Oxydationsmittel nicht weiter verändert wird.) Von konzentrierter Schwefelsäure wird er unter vorübergehender Rotfärbung schon in der Kälte rasch verharzt. Durch dieses Verhalten läßt sich der Phtalalkohol schnell und sicher von dem ziemlich ähnlichen Phtalid unterscheiden, welches letztere sich in konzentrierter Schwefelsäure ohne jede Farbenerscheinung und unverändert auflöst. In Alkohol und Äther ist er sehr leicht und auch in kaltem Wasser ziemlich reichlich löslich. Das zur Analyse verwendete Produkt zeigte keinen scharf begrenzten Schmelzpunkt, wahrscheinlich infolge sehr geringer Verunreinigungen, da es nicht durch Umkristallisieren gereinigt worden war; es schmolz allmählich zwischen 56 bis 62°.

Bei weitergehender Reduktion des Phtalalkohols mußte Orthoxylol entstehen. In der Tat wurde nach vierstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und rotem Phosphor auf 180° ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff erhalten, der zwischen 136 bis 140° (unkorr.) überdestillierte. (Orthoxylol: Siedepunkt 140 bis 141°, Fittig.) Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für Xylol
C	90,29	90,57
H	9,42	9,43

Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken unter Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwickelung auf Phtalalkohol ein. Der Acetyläther,



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2O\,.\,C_2H_3O\\CH_2O\,.\,C_2H_3O\end{matrix}$$

ist destillierbar und schmilzt bei 37° (unkorr.).

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2O\,.\,C_2H_3O\\CH_2O\,.\,C_2H_3O\end{smallmatrix}$
C	64,60 Proz.	64,86 Proz.
H	6,26 „	6,30 „

Ebenso leicht entsteht das Chlorid des Phtalalkohols. Trockenes Chlorwasserstoffgas wird von flüssigem Phtalalkohol lebhaft unter Erwärmung absorbiert. Dabei wird die Masse erst schön rot, zuletzt dunkelbraun. Das Produkt läßt sich nicht destillieren. Eine Chlorbestimmung in dem lediglich mit Wasser zur Entfernung überschüssiger Salzsäure gewaschenen Körper ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<^{CH_2Cl}_{CH_2Cl}$
Cl	40,14 Proz.	40,57 Proz.

Ein weiteres Studium der Eigenschaften dieses Chlorids wurde vorläufig nicht vorgenommen. Das größere Interesse beanspruchte vorerst die Frage, ob aus demselben — analog der von Grimaux und Lauth[1]) ausgeführten Umwandlung des Benzylchlorids in Benzaldehyd, oder der von Grimaux[2]) bewirkten Überführung des Paratolylenchlorids in den der Terephtalsäure ensprechenden Dialdehyd — durch Erhitzen mit Bleinitrat und Wasser der bis jetzt noch nicht bekannte Phtalaldehyd erhalten werden könne. Die hierüber angestellten Versuche hatten leider nicht den gehofften Erfolg. Beim Öffnen des Rohres trat zwar ein Geruch nach Bittermandelöl auf und es ließ sich auch mittelst saurem, schwefligsaurem Natron eine äußerst geringe Menge eines Körpers ausscheiden, der diesen Geruch zeigte. Die Oxydation war wieder in dem gleichen Sinne verlaufen, wie früher die Reduktion des Phtalsäurechlorids, es wurde fast ausschließlich Phtalid gebildet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

135. Über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen.

Zweite Abhandlung[3]).

(München; Lieb. Ann. 202, 36 [1880].)

Einleitung.

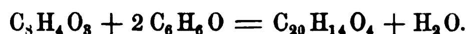
Die Fortsetzung der Untersuchung über die Phtaleïne der Phenole hat endlich zu einem befriedigenden Abschluß geführt und die Natur dieser für die Wissenschaft und die Technik gleich interessanten Gruppe von Substanzen vollständig klar gelegt. Dieses Resultat ist durch das Studium des Benzolphtaleïns und des Phenolphtaleïns erzielt worden, wie aus der folgenden historischen und theoretischen Einleitung hervorgeht, welche des besseren Verständnisses halber der ausführlichen Schilderung des Verhaltens dieser beiden Substanzen vorangeschickt ist.

---

[1]) Lieb. Ann. 143, 79. — [2]) Ber. 9, 504. — [3]) Erste Abhandlung: Lieb. Ann. 183, 1.

In der ersten Mitteilung über das Phtaleïn des Phenols[1]) äußerte ich mich folgendermaßen über die Konstitution desselben:

„Das Phtaleïn des Phenols entsteht nach folgender Gleichung, die der Bildung des Sulfobenzids aus wasserfreier Schwefelsäure und Benzol entspricht:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O.$$

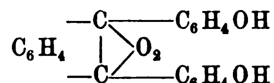
„Hiernach wäre die einfachste Annahme, daß die Phtalsäure in zwei Phenole eingreift und eine Verbindung liefert, die dem Sulfobenzid entspricht:



$$C_6H_4(COC_6H_4 . OH)_2.$$

„Wenn dieser Vorgang vielleicht dabei auch stattfindet, so ist er doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der einzige, weil das Phtaleïn sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe löst und durch Zinkstaub in alkalischer Lösung entfärbt wird."

Die Vorstellung, welche ich mir damals von der Konstitution des Phenolphtaleïns machte, wird durch folgende Formel verdeutlicht:



Als später die Synthese des Oxyanthrachinons aus Phtalsäure und Phenol gelungen war[2]) und das Anthrachinon als ein Doppelketon aufgefaßt wurde, erschien die Analogie zwischen dem Phtaleïn und dem Oxyanthrachinon noch mehr in die Augen springend. So hieß es in einer Mitteilung vom Jahre 1876[3]):

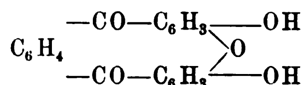
„Die nach längerer Unterbrechung wieder aufgenommene Untersuchung des Phenolphtaleïns hat zu unerwarteten Resultaten geführt, welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleïne und die Anthrachinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe COCO zu werfen."

Eine Auffassung, die in folgender Zusammenstellung ihren Ausdruck findet:



Phtaleïn — Oxyanthrachinon

Die ausführliche Untersuchung des Resorcinphtaleïns[4]) (Fluoresceïn), welche in der Zwischenzeit stattgefunden hatte, schien ebenfalls für die Richtigkeit dieser Formel zu sprechen, da die zahlreichen Umsetzungsprodukte sich alle sehr gut mit der entsprechenden Formel:

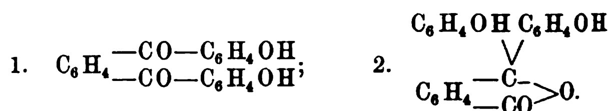


in Einklang bringen ließen.

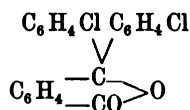
---

[1]) Ber. 4, 659. — [2]) Baeyer und Caro, Ber. 7, 968. — [3]) Ber. 9, 1230. — [4]) Lieb. Ann. 183, 1.

Die erste Tatsache, welche sich nur sehr schwierig mit der Ketonformel vereinbaren ließ, war die im Winter 76/77 gemachte Beobachtung, daß der in der Kalischmelze aus dem Phenolphtaleïn entstehende Körper Dioxybenzophenon ist. Wollte man bei der Ansicht beharren, daß der Anhydridsauerstoff des Phtalsäureanhydrids gegen die Phenolreste ausgetauscht wird, so mußte man bei der Erklärung der Bildung des Dioxybenzophenons zu einer Wanderung des einen Phenolrestes seine Zuflucht nehmen. Ließ man dagegen eins von den beiden anderen Sauerstoffatomen des Phtalsäureanhydrids bei der Bildung der Phtaleïne austreten, so war sofort die Entstehung des Dioxybenzophenons in ungezwungenster Weise erklärt, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

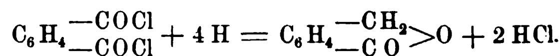


Trotzdem erschien diese Formel unannehmbar, weil das Chlorid des Phtaleïns durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert wird, während man doch hätte erwarten müssen, daß ein Körper von der Konstitution:



unter diesen Bedingungen durch Wasseraufnahme in eine Säure umgewandelt werden würde.

Eine neue Periode in der Geschichte der Phtalsäurederivate begann mit der Entdeckung, welche Hessert bei der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchung des Phtalaldehyds machte, daß dieser Körper gar kein Aldehyd, sondern das innere Anhydrid einer Benzolalkoholsäure ist. Der erste Gedanke, welcher sich bei dieser Beobachtung aufdrängte, war natürlich der, daß das Chlorid der Phtalsäure nicht so konstituiert ist, wie allgemein angenommen wird. Indessen führten darauf bezügliche Versuche zu keinem Resultat und man mußte sich damit zufrieden geben, die Bildung des Phtalids (Phtalaldehyds) durch folgende Gleichung wiederzugeben:



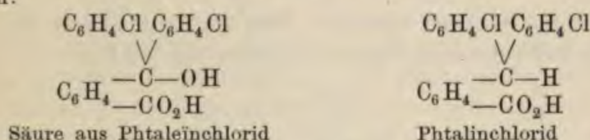
Die Übereinstimmung, welche zwischen der Konstitution des Phtalids und der aus der Bildung des Dioxybenzophenons abgeleiteten Formel 2 des Phtaleïns stattfindet, veranlaßte erneute Versuche, diesen Zusammenhang experimentell nachzuweisen, welche indessen nur einen teilweisen Erfolg hatten.

Das hauptsächliche Hindernis für die Annahme der Formel 2 war nämlich die Widerstandsfähigkeit des Phtaleïnchlorids gegen Kalihydrat

gewesen. Es gelang nun zwar, dies zu beseitigen, indem gefunden wurde, daß man aus einer Lösung des Phtaleïnchlorids in weingeistigem Kali den Alkohol wegkochen kann, ohne daß die Substanz ausfällt; indessen war es nicht möglich, aus der so entstandenen Säure Dichlortriphenylmethan darzustellen, wodurch erst der Beweis für die Richtigkeit der Formel beigebracht worden wäre.

Das Verhalten der alkalischen Lösung des Phtaleïnchlorids ist folgendes:

Auf Zusatz einer Säure fällt unverändertes Phtaleïnchlorid aus, kocht man aber die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so entsteht eine beständige Säure, welche sich als identisch mit dem früher durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phtaleïnchlorid erhaltenen Phtalinchlorid erwies. Bei Anwendung der Formel 2 muß die unbeständige Säure sowie ihr beständiges Reduktionsprodukt folgendermaßen formuliert werden:



Säure aus Phtaleïnchlorid — Phtalinchlorid

Faßt man die vorstehende Formel des Phtalinchlorids genauer ins Auge, so stellt dieselbe ebenfalls die Carbonsäure eines zweifachgechlorten Triphenylmethans dar, woraus man den Schluß ziehen mußte, daß das Phtalinchlorid beim Erhitzen mit Kalk ein gechlortes Triphenylmethan geben würde. Dies war aber nicht der Fall, die ganze Masse verkohlte bei dem Versuche und damit war die Richtigkeit der Formel 2, bei der Möglichkeit, die angeführten Tatsachen, wenn auch etwas gezwungen, ebenfalls mit der Formel 1 zu erklären, wieder in Frage gestellt.

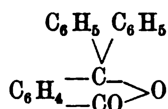
Während des ganzen Verlaufs der Untersuchung hatte mich die Überzeugung nicht verlassen, daß sich alle Schwierigkeiten mit Leichtigkeit beseitigen lassen würden, wenn es gelingen sollte, das Phtaleïn des Benzols darzustellen, d. h. den Körper, der aus Benzol nach demselben Gesetze gebildet wird, wie das Phtaleïn des Phenols aus dem Phenol. Zahlreiche Versuche, die ich hier übergehen will, wurden zu diesem Zwecke angestellt, aber alle ohne Erfolg, und es gelang erst Friedel und Crafts[1]) vermittelst ihrer neu aufgefundenen Chloraluminiummethode, die so lange gesuchte Substanz durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Phtalylchlorür darzustellen. Ich überzeugte mich sofort durch Versuche, welche im III. Kapitel dieser Abhandlung beschrieben sind, daß die von Friedel und Crafts Phtalophenon genannte Substanz die Muttersubstanz des Phenolphtaleïns ist, und bat dann die genannten Forscher um die Erlaubnis, das Phtalo-

[1]) Rev. scientifique, mars 1878.

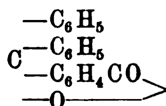
phenon einem eingehenderen Studium zu unterwerfen, welche mir auch auf das bereitwilligste gewährt wurde.

Das Resultat dieser im I. und II. Kapitel niedergelegten Untersuchung hat endlich alle Zweifel über die Natur der Phtaleïne und ihrer Abkömmlinge beseitigt, wie aus der folgenden Zusammenstellung der wichtigsten theoretischen Ergebnisse hervorgehen wird.

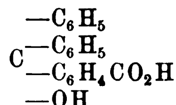
Friedel und Crafts hatten dem Phtalophenon die Formel $C_6H_4{-COC_6H_5 \atop -COC_6H_5}$ gegeben; bei der Untersuchung dieses Körpers stellte sich indessen heraus, daß derselbe ein Diphenylphtalid von der Konstitution:



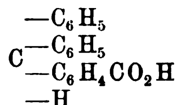
ist, welches mit gleichem Rechte als das innere Anhydrid der Orthocarbonsäure des Triphenylcarbinols aufgefaßt werden kann:



Wässerige Kalilauge wirkt nicht auf dasselbe ein, alkoholische dagegen verwandelt es genau ebenso wie das Phtaleïnchlorid in das Salz einer Säure, welche bei dem Versuche, sie in Freiheit zu setzen, Diphenylphtalid regeneriert. Diese Säure ist die Orthocarbonsäure des Triphenylcarbinols:



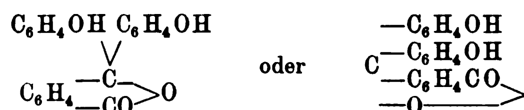
Kocht man die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so entsteht genau wie beim Phtaleïnchlorid eine beständige Säure, die Orthocarbonsäure des Triphenylmethans:



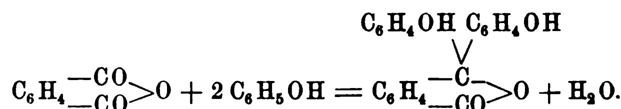
welche beim Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und Triphenylmethan zerfällt. Diese letztere Reaktion, welche beim Phtaleïnchlorid wegen Verkohlung der ganzen Masse nicht beobachtet werden konnte, hat die Frage nach der Konstitution des Diphenylphtalids und damit auch der Phtaleïne in endgültiger Weise entschieden.

Das Diphenylphtalid geht nämlich durch eine Dinitro- und eine Diamidoverbindung in ein Dioxydiphenylphtalid über, welches identisch

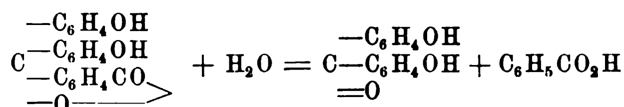
ist mit dem Phtaleïn des Phenols und daher folgendermaßen formuliert werden muß:



so daß also bei der Entstehung des Phtaleïns aus Phtalsäureanhydrid nicht der Anhydridsauerstoff des letzteren, sondern eins von den beiden anderen Atomen durch Phenolreste ersetzt wird:

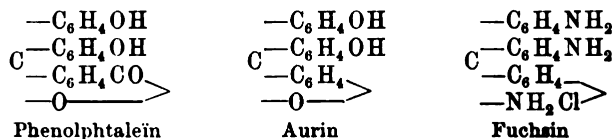


Das Phenolphtaleïn zeigt zwei leicht angreifbare Stellen, erstens die beiden Phenolhydroxyle und zweitens die Anhydridgruppe. Die Phenolreste zeigen alle Erscheinungen, welche man bei den Polyphenolen zu sehen gewohnt ist; die Substanz gibt einen Diacetyläther, ein Dichlorid, also ein zweifach-gechlortes Diphenylphtalid, und ein Tetrabromsubstitutionsprodukt. Was die Stellung der Hydroxyle gegen den Kohlenstoff des Methans betrifft, so ist dieselbe noch nicht direkt festgestellt; indessen kann man aus dem Umstande, daß Phenole, in denen die Parastellung besetzt ist, wie Parachlorphenol und Parakresol, kein Phtaleïn, sondern ein Phtaleïnanhydrid liefern, während Orthoderivate dies mit der größten Leichtigkeit tun, den Schluß ziehen, daß die Hydroxyle in der Parastellung stehen. Das Zerfallen des Phenolphtaleïns in Benzoesäure und Dioxybenzophenon beim Schmelzen mit Kali:

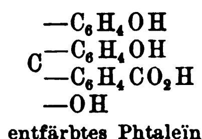


ist eine ganz glatte Reaktion und wird daher gestatten, diese Frage zu beantworten, sobald die Konstitution des betreffenden Dioxybenzophenons definitiv festgestellt sein wird.

Während die Erscheinungen, welche durch die Gegenwart der Hydroxyle im Phenolphtaleïn bedingt sind, nichts Charakteristisches darbieten, so ist dagegen das Verhalten der Anhydridgruppe in hohem Grade interessant. Zunächst erinnert die violette Färbung der Salze an die nahen Beziehungen, in denen diese Substanz zu dem Aurin und dem Fuchsin steht:

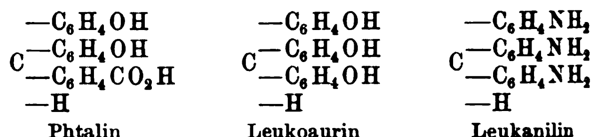


Die violette Färbung der Phtaleïnsalze verschwindet beim Versetzen einer verdünnten Lösung mit konzentrierter Natronlauge und erscheint wieder beim Verdünnen. Wenn hierfür keine experimentelle Erklärung gegeben werden kann, so ist doch sehr wahrscheinlich, daß hierbei der nämliche Vorgang stattfindet wie bei der Behandlung des Diphenylphtalids mit alkoholischer Kalilauge, daß nämlich die Anhydridbindung unter Wasseraufnahme gesprengt und eine Carbinolsäure gebildet wird:



entfärbtes Phtaleïn

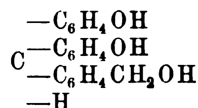
Die Bildung einer Leukoverbindung (des Phtalins) durch Reduktion des Phenolphtaleïns entspricht durchaus dem Vorgange bei der Entstehung des Leukoaurins und des Leukanilins:



Phtalin Leukoaurin Leukanilin

Endlich geben alle drei Körper beim Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit Wasser dasselbe Dioxybenzophenon vom Schmelzpunkt 210°.

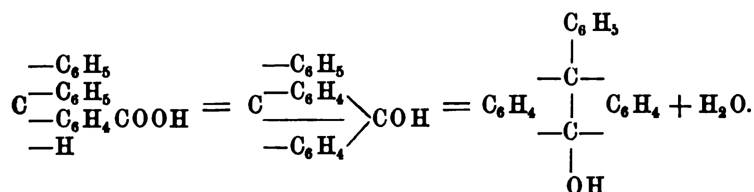
Das Phtalin, die Dioxytriphenylmethancarbonsäure, wird durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung durch Reduktion der Carboxylzur Alkoholgruppe in das Phtalol übergeführt, ebenso wie unter gleichen Umständen Benzoesäure zu Benzylalkohol reduziert wird:



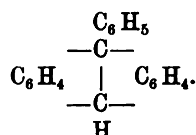
Das Phtalol entspricht dem Reduktionsprodukt des Galleïns, dem Gallin.

Im übrigen verhält sich das Phtalin genau wie die Muttersubstanz, die Triphenylmethancarbonsäure, und zugleich wie ein doppeltes Phenol.

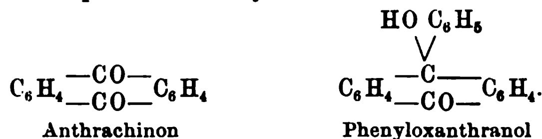
Das interessanteste Derivat des Phtalins ist das durch Wasserabspaltung daraus entstehende Phtalidin nebst dem Oxydationsprodukt desselben, dem Phtalideïn. Die Bildung des Phtalidins ist unabhängig von der Gegenwart der Phenolhydroxyle und findet ebenso bei der Muttersubstanz des Phtalins, der Triphenylmethancarbonsäure, statt. Behandelt man letztere mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht durch innere Kondensation Phenylanthranol:



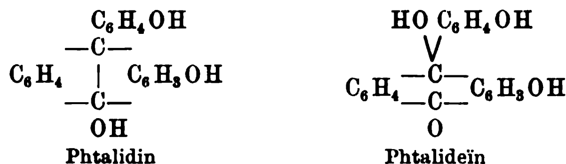
Das Phenylanthranol gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenylanthracen:



Phenylanthracen sowie Phenylanthranol liefern endlich das dem Anthrachinon entsprechende Phenyloxanthranol:



Dementsprechend entsteht aus dem Phtalin das Phtalidin und aus letzterem das Phtalideïn:



Das Verhalten dieser beiden letzteren Substanzen ist durchaus so, wie man es von einem Dioxyphenylanthranol und einem Dioxyphenyloxanthranol zu erwarten berechtigt ist.

Nach dieser kurzen Übersicht gruppieren sich die Abkömmlinge des Diphenylphtalids und des Phenolphtaleïns folgendermaßen:

Diphenylphtalid.

Abkömmlinge vom

Triphenylmethan:	Phenylanthracen:
Diphenylphtalid.	Phenyloxanthranol.
Triphenylmethancarbonsäure.	Phenylanthranol.
—	Phenylanthracen.

Phenolphtaleïn.

Abkömmlinge vom

Triphenylmethan:	Phenylanthracen:
Phenolphtaleïn.	Phtalideïn.
Phenolphtalin.	Phtalidin.
Phenolphtalol.	—

Bei der Ausführung dieser langwierigen Untersuchung haben mich der Reihe nach besonders die Herren J. Grabowski, C. Schraube, J. B. Burkhardt, P. Friedländer und A. Schillinger auf das eifrigste unterstützt. Indem ich denselben dafür meinen besten Dank ausspreche, bemerke ich noch, daß Kapitel VII von Herrn C. Schraube, Kapitel VI und VIII von Herrn J. B. Burkhardt und Kapitel II von Herrn A. Schillinger bearbeitet worden sind.

Der besseren Übersicht halber ist der Inhalt der folgenden Abhandlung in einem Register zusammengestellt.

Inhaltsverzeichnis.

10. Diacetylphenolphtalin, $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$.
11. Das Chlorid des Phenolphtalins eine Dichlortriphenylmethan-orthocarbonsäure, $C_{20}H_{14}O_2Cl_2$.
12. Tetrabromphenolphtalin, $C_{20}H_{12}Br_4O_4$.
13. Diacetyltetrabromphenolphtalin, $C_{20}H_{10}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$.
14. Das Phtalol des Phenols, $C_{20}H_{18}O_3$.
15. Triacetylphenolphtalol, $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$.

pitel V. Die Abkömmlinge des Phenolphtaleïns, welche sich vom Phenylanthracen ableiten.

1. Das Phtalidin des Phenols ein Dioxyphenylanthranol, $C_{20}H_{14}O_3$.
2. Tetrabromphenolphtalidin, $C_{20}H_{10}Br_4O_3$.
3. Diacetyltetrabromphenolphtalidin, $C_{20}H_8Br_4O_3(C_2H_3O)_2$.
4. Phenolphtalidinchlorid ein Dichlorphenylanthranol, $C_{20}H_{12}Cl_2O$.
5. Das Chlorid des Phenolhydrophtalidins, $C_{20}H_{14}OCl_2$.
6. Das Hydrophtalidin des Phenols.
7. Das Phtalideïn des Phenols ein Dioxyphenyloxanthranol, $C_{20}H_{14}O_4$.
8. Diacetylphenolphtalideïn, $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$.
9. Tetrabromphenolphtalideïn, $C_{20}H_{10}Br_4O_4$.
10. Diacetyltetrabromphenolphtalideïn, $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$.
11. Phenolphtalideïnchlorid ein Dichlorphenyloxanthranol, $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$.
12. Verbindungen des Phtalideïns mit Phenolen.

pitel VI. Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn und seine Derivate.

1. Diimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_{16}N_2O_2$.
2. Tetrabromdiimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$.
3. Dinitrodibromdiimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$.
4. Tetraacetyltetrabromdiimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_8Br_4N_2O_2(C_2H_3O)_4$.

pitel VII. Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns.

1. Bromrosochinon und Bromhydrorosochinon, $C_{12}H_4Br_4O_2$ und $C_{12}H_6Br_4O_2$.

pitel VIII. Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Phtaleïn- und Phtalideïnverbindungen.

1. Dioxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_3$.
2. Diacetyldioxybenzophenon, $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$.
3. Tetrabromdioxybenzophenon, $C_{13}H_6Br_4O_3$.
4. Dioxybenzhydrol.

pitel IX. Bildung von Oxyanthrachinon beim Erhitzen von Phenolphtaleïn mit konzentrierter Schwefelsäure.

1. Dibromoxyanthrachinon und Dibromphenol.

Kapitel I. Abkömmlinge des Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Triphenylmethans gehören.

1. Diphenylphtalid (Phtalophenon).

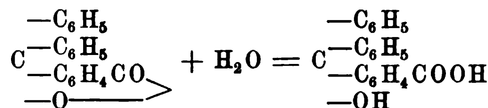
Das Diphenylphtalid wurde nach der Methode von Friedel und Crafts[1]) dargestellt. In ein Gemisch von 80 g Phtalylchlorid und 320 g mit Schwefelsäure gereinigtem und umkristallisiertem Benzol, welches genau auf der Temperatur von 40° erhalten wird, wurde unter Umschütteln Aluminiumchlorid in kleinen Portionen bis zur Beendigung der Reaktion eingetragen. Nach Beendigung der Operation, die ungefähr zwei Stunden dauerte und etwa 60 bis 70 g unzersetztes Aluminiumchlorid erforderte, wurde der größte Teil des überschüssigen Benzols abdestilliert und die zurückbleibende dickflüssige Masse wiederholt mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgekocht, bis sie fest und bröckelig wurde. Zur Reinigung wird dieselbe in heißem Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Diphenylphtalid in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 112° aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 Proz. vom angewendeten Phtalylchlorid. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, welche beim Erhitzen violett wird, indem sich, wie es scheint, die Sulfosäure des Phenyloxanthranols bildet.

2. Triphenylcarbinolorthocarbonsäure.

Kocht man Diphenylphtalid mit einem großen Überschuß alkoholischer Kali- oder Natronlösung, so löst sich dasselbe auf; ist die Flüssigkeit sehr konzentriert, so findet eine Ausscheidung von Nädelchen statt, die sich auf Zusatz von Wasser wieder lösen. Nach dem Wegkochen des Alkohols aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit bleibt dieselbe klar, vorausgesetzt, daß genug alkoholisches Alkali angewendet worden war; tritt eine Trübung ein, die auf Zusatz von Wasser nicht verschwindet, so fügt man neuerdings alkoholisches Kali hinzu und behandelt die Flüssigkeit noch einmal in derselben Weise. Die so erhaltene klare, wässerige Lösung enthält also nicht mehr das in Alkalien vollständig unlösliche Diphenylphtalid, sondern eine Säure, welche nach der Art ihrer Entstehung nichts anderes als eine durch Wasseraufnahme gebildete Triphenylcarbinolorthocarbonsäure sein kann. Es gelingt aber nicht, dieselbe aus dem Salz durch Säuren abzuscheiden, da auf Zusatz von Mineralsäuren ein Niederschlag sich ausscheidet, der nicht mehr in Alkalien löslich ist und aus unverändertem Diphenylphtalid besteht. Bei Anwendung von Essigsäure löst sich zwar ein Teil des Niederschlages wieder in Natronlauge, der größte Teil desselben besteht jedoch aus zurückgebildetem Diphenylphtalid, so daß es nicht möglich war, die

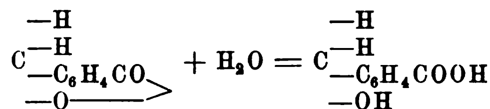
[1]) Compt. rend. 11. Juli 1877 und Revue scientifique 2. März 1878.

Carbonsäure zu isolieren. Der Vorgang, der bei der Lösung des Diphenylphtalids in alkoholischer Kalilauge stattfindet, ist offenbar folgender:



Diphenylphtalid Triphenylcarbinolorthocarbonsäure

und entspricht vollständig der von Hessert[1]) beobachteten Bildung der Benzolorthoalkoholsäure bei der Behandlung des Phtalids mit Alkalien:



Phtalid Benzolorthoalkoholsäure

In bezug auf die Beständigkeit dieser Säure ist jedoch ein erheblicher Unterschied vorhanden, da die Benzolorthoalkoholsäure isolierbar ist und erst beim Kochen mit Wasser oder beim trockenen Erhitzen auf 118° unter Wasserverlust in Phtalid übergeht, während bei der zweifach phenylierten Substanz diese Anhydridbildung von selbst stattfindet, wie dies auch beim Mekonin der Fall ist.

3. Triphenylmethancarbonsäure[2]).

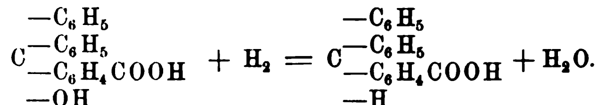
Zur Darstellung dieser Säure kocht man das Diphenylphtalid mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge, bis die Flüssigkeit nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols klar bleibt, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt nun einige Zeit zum Sieden. Aus der verdünnten und abfiltrierten Flüssigkeit scheiden sich auf Säurezusatz farblose, zu Flocken vereinigte Nädelchen ab, welche, aus Alkohol umkristallisiert, in größeren, bei 155 bis 157° schmelzenden Nadeln erhalten werden.

Eine Analyse derselben ergab:

0,2465 g Substanz gaben 0,7516 CO_2 und 0,1235 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$	Gefunden
C	83,33	83,15
H	5,56	5,57

Die Substanz ist also durch Ersetzung eines Hydroxyls vermittelst Wasserstoff aus der Triphenylcarbinolcarbonsäure entstanden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Die Triphenylmethancarbonsäure löst sich nach längerem Aufbewahren an der Luft nicht mehr vollständig klar in Alkalien auf,

[1]) Ber. 11, 237. — [2]) A. Baeyer, Ber. 12, 644.

wahrscheinlich wegen einer durch Oxydation bewirkten Rückbildung von Diphenylphtalid. Vollständig und glatt läßt sich diese Umwandlung durch Kochen der Säure in Eisessiglösung unter Zusatz von Chromsäure bewerkstelligen, wobei das Diphenylphtalid sogleich ganz rein wieder erhalten wird.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Äther und Eisessig leicht löslich; sie löst sich ferner mit Leichtigkeit in verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien; in konzentrierten kaustischen Alkalien löst sie sich in der Wärme auf, die Flüssigkeit trübt sich aber beim Erkalten durch Abscheiden des betreffenden Salzes. Die Triphenylmethancarbonsäure ist eine starke Säure und zersetzt z. B. in der Wärme kohlensauren Kalk unter Bildung eines löslichen Salzes. Die Carboxylgruppe durch Behandeln mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung ähnlich wie bei der Bildung des Phtalols zu reduzieren, gelang nicht. Beim vorsichtigen Erhitzen für sich ist die Substanz vollständig und unzersetzt flüchtig und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der isomeren Triphenylessigsäure, welche nach E. und O. Fischer[1]) unter diesen Umständen zum größten Teile in Kohlensäure und Triphenylmethan zerfällt. Um diese Zersetzung bei der Triphenylmethancarbonsäure herbeizuführen, bedarf man sehr energischer Mittel und verfährt am zweckmäßigsten folgendermaßen: Man schmilzt in einer Schale ein Gemisch der Säure mit Barythydrat bis zum vollständigen Entweichen des Kristallwassers und bringt die trockene Masse in eine kleine Retorte und destilliert bei allmählicher Steigerung der Temperatur. Das in sehr reichlicher Menge übergehende, kristallinisch erstarrende Destillat wird zur Reinigung in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt und liefert beim Verdunsten der Flüssigkeit sofort reines Triphenylmethan in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 92,5°; die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Identifizierung wurde das Triphenylmethan zunächst mit Eisessig und Chromsäure behandelt: das erhaltene Triphenylcarbinol zeigte den Schmelzpunkt 159°, in Übereinstimmung mit den Angaben von E. und O. Fischer, während Hemilian[2]) 157° angibt. Ferner wurde das Triphenylmethan nach der Methode von E. und O. Fischer[3]) durch Nitrieren, Reduzieren und Erhitzen der so erhaltenen salzsauren Basis in Rosanilin verwandelt, welches, in Alkohol gelöst, das bekannte Fuchsinspektrum in unzweifelhafter Weise zeigte.

Kapitel II. **Abkömmlinge des Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Anthracens gehören**, von **A. Schillinger.**

1. Phenylanthranol.

Die charakteristischste Reaktion der Triphenylmethancarbonsäure ist die Bildung einer der Anthracenreihe angehörigen Substanz bei der

[1]) Lieb. Ann. **194**, 262. — [2]) Ber. **7**, 1206. — [3]) Lieb. Ann. **194**, 272.

Einwirkung wasserentziehender Mittel. Übergießt man Triphenylmethancarbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die Masse unter gelinder Erwärmung im ersten Augenblicke gelb, dann braun und löst sich schließlich vollständig auf; setzt man nun Wasser hinzu, so scheidet sich ein grün-gelber, körnig-kristallinischer Niederschlag aus, der zum größten Teile aus Phenylanthranol besteht. Erwärmt man die Säure mit Phosphorpentachlorid, so färbt sich die Masse gelb unter Bildung desselben Körpers; auch Phosphorsäureanhydrid wirkt in derselben Weise, doch liefert die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure eine größere Ausbeute und ein reineres Produkt. Zur Darstellung des Phenylanthranols verfährt man am besten folgendermaßen: 1 Tl. fein zerriebener Säure wird mit 3 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure übergossen und innig gemischt. Nachdem sich alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat, wird dieselbe in Wasser gegossen und der sich dabei ausscheidende, gelbe, körnig-kristallinische Niederschlag nach dem Zerreiben mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, wodurch etwa noch unzersetzt gebliebene Säure sowie kleine Mengen von gebildeten Sulfosäuren entfernt werden, während die Substanz selbst darin vollständig unlöslich ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird darauf abgepreßt und in heißem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Phenylanthranol in gelben Nädelchen ab, welche an der Luft unveränderlich sind.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,198 g Substanz gaben 0,6445 CO_2 und 0,091 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O$	Gefunden
C	88,88	88,77
H	5,18	5,11

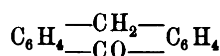
Die Zusammensetzung dieser Substanz gestattet, dieselbe als ein phenyliertes Derivat des von Liebermann und Topf[1]) durch Reduktion aus dem Anthrachinon erhaltenen Anthranols $C_{14}H_{10}O$ zu betrachten; eine Annahme, welche durch die Vergleichung der Eigenschaften beider Substanzen vollständige Bestätigung findet.

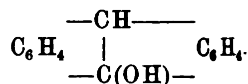
Anthranol.	Phenylanthranol.
Kristallisiert aus Alkohol in gelblichen Nadeln.	Kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln.
Scheidet sich beim Erkalten einer heiß gesättigten, alkoholischen Lösung aus.	Löst sich in heißem Alkohol, Ligroin, Aceton mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten zum größten Teile aus, auch Äther löst es leicht mit sehr starker, grün-gelber Fluorescenz.

[1]) Ber. 9, 1201.

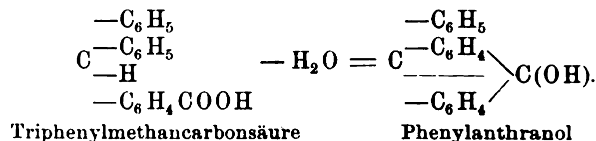
Anthranol.	Phenylanthranol.
Verdünnte Alkalien lösen Anthranol in der Kälte kaum, beim Kochen stark mit gelber Farbe; Säuren scheiden es aus der Lösung in schön citronengelben Flocken aus.	Phenylanthranol löst sich in verdünnten, kaustischen und kohlensauren Alkalien in der Kälte kaum, in der Wärme mit gelber Farbe, Säuren scheiden es in Form gelber Flocken aus.
Schmilzt zwischen 163 und 170°, färbt sich bei höherem Erhitzen grün und verkohlt dann, ohne zu sublimieren.	Schmilzt bei 141 bis 144° unter Bräunung, bei höherem Erhitzen destilliert ein kleiner Teil, während die Hauptmasse verkohlt.
Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, gibt es ein Monoacetylderivat.	Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, gibt es ein Monoacetylderivat.
Mit Zinkstaub erhitzt, liefert es Anthracen.	Mit Zinkstaub erhitzt, liefert es Phenylanthracen.
Mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor gekocht, geht es in Anthracendihydrür über.	Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 150 bis 170° erhitzt, liefert es Phenylanthracendihydrür.
Mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt, gibt es Anthrachinon.	Mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt, gibt es Phenyloxanthranol.

Da das Anthranol durch Vertretung eines Sauerstoffatomes durch zwei Wasserstoffatome aus dem Anthrachinon entsteht, so sind für ersteres zwei Formeln möglich:



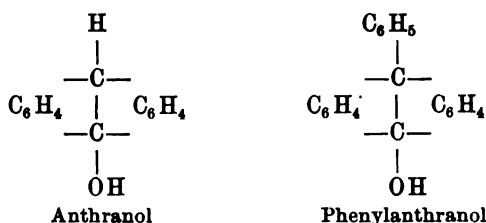


Liebermann und Topf haben sich, und wohl mit vollem Recht wegen der Löslichkeit des Anthranols in Alkalien und der Bildung eines Monoacetylderivates für die letztere Formel entschieden. Betrachtet man unter Zugrundelegung derselben die Umwandlung der Triphenylmethancarbonsäure in Phenylanthranol, so besteht dieselbe in zwei inneren Kondensationen: zunächst greift die in einem Benzolreste in der Orthostellung befindliche Carboxylgruppe unter Wasseraustritt in einen zweiten Benzolrest ebenfalls in der Orthostellung ein, und dann verbindet sich der von der Carboxylgruppe herrührende Kohlenstoff mit dem Methankohlenstoff, indem der Sauerstoff des ersteren durch den Wasserstoff des letzteren in ein Hydroxyl verwandelt wird:



Triphenylmethancarbonsäure — Phenylanthranol

Die Beziehungen der letzteren Substanz zum Anthranol treten deutlicher hervor, wenn man die Formeln folgendermaßen schreibt:



Für die Feststellung der Konstitution des Phenylanthranols sind zwei Punkte von wesentlicher Bedeutung, nämlich der Nachweis einer Hydroxylgruppe in demselben durch Herstellung eines Acetylderivates, und zweitens die Überführung des Phenylanthranols in Phenylanthracen.

2. Acetylphenylanthranol.

Die Löslichkeit des Phenylanthranols in Alkalien macht die Existenz einer Hydroxylgruppe in demselben wahrscheinlich. Um einen weiteren Beweis dafür beizubringen, wurde es mit Essigsäureanhydrid behandelt, wobei es in der Tat in eine Monoacetylverbindung übergeht. Phenylanthranol wurde mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid drei Stunden lang im Ölbade auf 140° erwärmt und das überschüssige Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise durch Behandeln mit Alkohol entfernt. Die zurückbleibende Masse, in heißem Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt, gibt nach dem Abdestillieren der größten Menge des Alkohols nach dem Erkalten der Flüssigkeit gelbe, sternförmig gruppierte Nädelchen, die nach der Längsachse gedreht erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 165 bis 166° (unkorr.), stärker erhitzt, destilliert es in kleinen Mengen fast ohne Abscheidung von Kohle.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,1812 g Substanz gaben 0,5635 CO_2 und 0,092 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2$	Gefunden
C	84,61	84,81
H	5,13	5,64

Die Substanz ist also ein Monoacetylphenylanthranol, $C_{20}H_{18}O(C_2H_3O)$. Sie löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton leicht mit blauer Fluorescenz, wird von konzentrierter Schwefelsäure sofort unter Rückbildung der Generatoren zersetzt, ist dagegen gegen verdünnte Alkalien und kohlensaure Alkalien sehr beständig. Konzentrierte Natronlauge färbt die Kristalle erst rot und löst sie dann beim Erwärmen mit gelber Farbe.

3. Phenyloxanthranol.

Das Phenylanthranol läßt sich durch Oxydationsmittel leicht in Phenyloxanthranol überführen. Zur Darstellung des Phenyloxanthranols

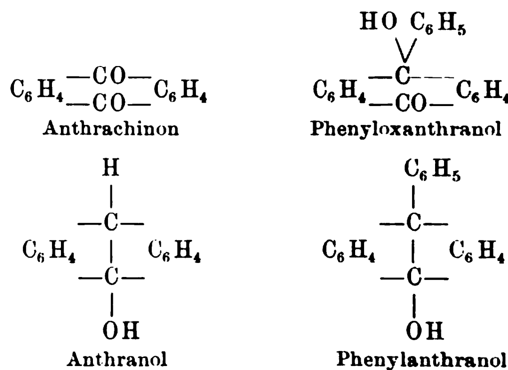
verfährt man am besten folgendermaßen: Das Phenylanthranol wird in heißem Eisessig gelöst und mit einem Überschusse von fein gepulvertem chromsaurem Kali etwa 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit wird darauf in viel Wasser gegossen, wobei das Phenyloxanthranol sich in farblosen, käsigen Flocken ausscheidet, die beim Kochen kristallinisch werden. Zur Reinigung wird die Substanz in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt, wobei sie sich in farblosen, glänzenden Blättchen ausscheidet. Da diesen Kristallen eine Spur von Chromoxyd anhaftete, wurden sie zur Analyse aus Eisessig umkristallisiert, aus welchem sich die Substanz in farblosen, spitzen, rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 208° abscheidet. Da dieselbe sich am Lichte rot färbt, wurde sie zur Analyse im Dunkeln im Vakuum getrocknet und gab dann folgende Zahlen:

0,1563 g Substanz gaben 0,479 CO_2 und 0,072 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$	Gefunden
C	83,92	83,58
H	4,89	5,11

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv purpurroter Farbe, welche ein wenig charakteristisches Spektrum zeigt, Verdunkelung aller Farben mit Ausnahme von Rot und Orange. Erhitzt man die Flüssigkeit, so wird sie blau und zeigt nun einen starken Absorptionsstreifen an der Grenze zwischen Blau und Grün und zwei schwächere, einander genäherte im Gelb. Bei noch stärkerem Erhitzen tritt eine violette Färbung ein, welche ähnliche spektrale Erscheinungen zeigt wie die nicht erwärmte Lösung. Der Grund dieser verschiedenen Färbung beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Bildung von Sulfosäuren. In kaustischen und kohlensauren Alkalien ist die Substanz unlöslich; schmelzendes Kali färbt sie rot, ohne sie zu lösen.

Das Phenyloxanthranol steht zu dem Phenylanthranol offenbar in derselben Beziehung wie das Anthrachinon zu dem Anthranol:



Die Oxydation des Anthranols findet so statt, daß beide C-Atome voneinander gelöst und mit einem O-Atom verbunden werden. In dem Phenylanthranol wird ebenfalls die Bindung der beiden C-Atome gesprengt und eins derselben in gleicher Weise wie beim Anthrachinon mit Sauerstoff verbunden. An dem anderen C-Atom dagegen, welches mit einem Phenyl verbunden ist, findet der Sauerstoff keinen Platz, um sich mit zwei Affinitäten anzulagern und muß daher in Form der Hydroxylgruppe eintreten. Diese Hydroxylgruppe befindet sich, wie man aus der obenstehenden Formel ersieht, in einer ähnlichen Stellung wie im Triphenylcarbinol und muß daher auch ähnliche Eigenschaften besitzen, das heißt in ihrem Verhalten gegen Säureanhydride in der Mitte zwischen einem Alkohol und einer Säure stehen und zweitens leicht durch Wasserstoff ersetzt werden können.

Wird Phenyloxanthranol mit Essigsäureanhydrid fünf Stunden gekocht und das überschüssige Essigsäureanhydrid abgedampft, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten über Schwefelsäure eine rötliche Kristallmasse abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man schwach rötliche, kompakte, aber undeutlich ausgebildete Kristalle vom Schmelzpunkt 168 bis 176°. Mit Wasser läßt sich der Körper ohne Zersetzung kochen, Schwefelsäure zersetzt ihn dagegen schon in der Kälte, da dieselbe ihn mit derselben Farbe wie das Phenyloxanthranol löst und auch auf Zusatz von Wasser dieses letztere abscheidet.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3$	Gefunden
C	80,49	82,27
H	4,87	4,89

welche in der Mitte liegen zwischen der Zusammensetzung des Phenyloxanthranols und des Monoacetylderivats.

Da hiernach die Substanz wahrscheinlich nicht vollständig acetyliert war, wurde Phenyloxanthranol mit Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Man erhält so nach dem Abdampfen ebenfalls Kristalle, die, aus Benzol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 194 bis 196°, sonst aber dasselbe Verhalten zeigten, wie das oben beschriebene Produkt. Chloracetyl wirkt ebenfalls ein.

Wenn es hiernach bisher auch nicht gelungen ist, ein Acetylderivat in reinem Zustande darzustellen, so ist doch andererseits die Existenz eines solchen mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Das Phenyloxanthranol wird durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu Phenylanthranol reduziert. Antimonchlorid gibt damit beim Erhitzen einen roten Körper, der ein höheres Kondensationsprodukt zu sein scheint. Triphenylmethancarbonsäure und Phenylanthranol verhalten sich ebenso gegen dieses Reagens.

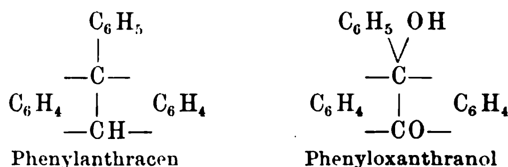
4. Phenylanthracen.

Ebenso wie das Anthranol beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen liefert, gibt das Phenylanthranol Phenylanthracen. Es treten hierbei in reichlicher Menge gelbe Dämpfe auf, die sich zu einer rötlichbraunen Masse verdichten. Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung derselben längere Zeit mit Tierkohle gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, das Licht stark brechende Blättchen aus, welche aus reinem Phenylanthracen bestehen und einen Schmelzpunkt von 152 bis 153° zeigen, der sich beim Umkristallisieren nicht ändert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1513 g Substanz gaben 0,525 CO_2 und 0,0766 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}$	Gefunden
C	94,49	94,36
H	5,51	5,63

Das Phenylanthracen löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in der Wärme leicht und scheidet sich beim Erkalten daraus in Blättchen ab. Die Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz. Es löst sich in der Wärme in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim weiteren Erhitzen braun und schmutzig wird, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäuren, da Wasser nichts mehr aus der Lösung fällt. Beim Erhitzen für sich entwickelt es Dämpfe, welche sich zu allmählich erstarrenden Öltropfen verdichten. Das Phenylanthracen verbindet sich ebenso wie Anthracen mit Pikrinsäure. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure tiefrot und scheidet beim Verdunsten rote Kristalle ab. Wie das Anthracen beim Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig Anthrachinon liefert, so gibt das Phenylanthracen beim Kochen mit Eisessig und chromsaurem Kali Phenyloxanthranol. Eine Vergleichung der Formeln dieser beiden Körper:



Phenylanthracen Phenyloxanthranol

ergibt, daß die Oxydation des Kohlenstoffpaares in beiden Fällen soweit als möglich getrieben wird, da in dem Phenyloxanthranol die eine Affinität des einen Kohlenstoffatoms gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Das auf dem beschriebenen Wege aus dem Phenylanthracen gewonnene Phenyloxanthranol zeigte den dieser Substanz eigenen Schmelzpunkt 208° und die charakteristische Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Diphenylphtalid und Triphenylmethancarbonsäure liefern beim

Glühen mit Zinkstaub ebenfalls Phenylanthracen, aber nur in sehr geringer Menge.

5. Phenylanthracendihydrür.

Das Phenylanthranol zeigt sich gegen die gewöhnlichen Reduktionsmittel sehr beständig. So wird es in Eisessiglösung durch halbstündiges Kochen mit Zinkstaub oder Natriumamalgam nicht verändert, ebenso ist Natriumamalgam ohne Wirkung auf die alkoholische Lösung. Jodwasserstoff reduziert es dagegen leicht unter Bildung von Phenylanthracendihydrür und wasserstoffreicheren Verbindungen. Phenylanthracen konnte auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

Zur Darstellung des Dihydrürs kann man Phenyloxanthranol mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor einige Stunden auf 150 bis 170° erhitzen. Merkwürdigerweise gelingt diese Operation ebensogut beim Erhitzen von Triphenylmethancarbonsäure mit denselben Reagentien auf 180 bis 200° während fünf bis sechs Stunden. Diese letztere Reaktion ist wohl so zu erklären, daß die Jodwasserstoffsäure die Carboxylgruppe in ein Säurejodür verwandelt, welches dann unter Abspaltung von Jodwasserstoff zuerst Phenyloxanthranol liefert, ähnlich wie das bei der Einwirkung des Fünffachchlorphosphors der Fall ist. Zur Reinigung wird das schmierige Reaktionsprodukt in ätherischer Lösung mit schwefliger Säure geschüttelt, der Äther abdestilliert, der Rückstand in alkoholischer Lösung mit Tierkohle möglichst entfärbt und die Lösung zur Kristallisation gebracht. Die beim freiwilligen Verdunsten sich abscheidenden braunen, zu Rosetten vereinigten Kristalle werden hierauf destilliert, wobei das Phenylanthracendihydrür als farbloses, kristallinisch erstarrendes Öl übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 120 bis 120,5°. Bei höherer Temperatur destilliert es unzersetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1316 g Substanz gaben 0,4506 CO_2 und 0,0752 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}$	Gefunden
C	93,78	93,38
H	6,25	6,34

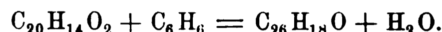
Die Eigenschaften des Phenylanthracendihydrürs stimmen mit denen des Anthracendihydrürs [1]) vollständig überein, mit Ausnahme des Umstandes, daß die Anthracenverbindung mit Pikrinsäure keine Verbindung eingeht, während die vorliegende Substanz, in Benzol gelöst, auf Zusatz von Pikrinsäure eine bräunlichrote Farbe annimmt und auch beim Verdunsten der Flüssigkeit ebenso gefärbte Kristalle liefert. Es muß dahingestellt bleiben, ob dies der Substanz eigentümlich ist oder auf der Beimengung einer kleinen Quantität Phenylanthracen beruht. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform in der

[1]) Graebe und Liebermann, Lieb. Ann. Suppl. 7, 265.

Wärme leicht löslich und zeigt in diesen Lösungen wie das Anthracendihydrür blaue Fluorescenz. Durch halbstündiges Kochen einer mit Chromsäure versetzten Lösung in Eisessig wird es bis zu Phenyloxanthranol oxydiert; letzteres, wohl durch Verdünnen mit Wasser und Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt, zeigte Kristallform, Schmelzpunkt und die charakteristische Färbung beim Übergießen mit Schwefelsäure, welche dem Phenyloxanthranol zukommt. Durch höheres und längeres Erhitzen des Phenyloxanthranols oder der Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor wird ein wasserstoffreicheres Produkt erhalten. Auf diese Weise wurde ein Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher aus Alkohol und Ligroin leicht in farblosen Kristallen kristallisiert und bei 86 bis 88° schmilzt. Die Analyse ergab Zahlen, die ungefähr für die Zusammensetzung des Tetrahydrürs sprechen; indessen konnte wegen der geringen Menge des Materials nicht nachgewiesen werden, ob ein einheitliches Produkt oder ein Gemenge von Di- und Hexahydrür vorlag. Letztere Annahme ist die wahrscheinlichere, da Graebe und Liebermann bei der Untersuchung eines auf dieselbe Weise erhaltenen Hydrürs von der Zusammensetzung des Tetrahydrürs gefunden haben, daß es aus einem solchen Gemische bestand. Jedenfalls war übrigens bei dem vorliegenden Kohlenwasserstoff keine tiefer greifende Zersetzung eingetreten, da er bei der Oxydation Phenyloxanthranol lieferte.

6. Kondensationsprodukt von Phenyloxanthranol mit Benzol.

Versetzt man die rote Lösung des Phenyloxanthranols in konzentrierter Schwefelsäure mit Benzol, so geht die Farbe nach einiger Zeit in schmutzig Violett, dann in Braun und schließlich in Grün über. Gießt man diese Lösung in Wasser, so erhält man nach dem Verdampfen des Benzols ein braunes Produkt, das durch Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol in farblose Kristalle umgewandelt werden kann. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist $C_{26}H_{18}O$, sie ist also aus dem Phenyloxanthranol durch Aufnahme eines Benzols und Abspaltung eines Wassers entstanden:



$$C_{20}H_{14}O_2 + C_6H_6 = C_{26}H_{18}O + H_2O.$$

Phenol verhält sich ähnlich gegen das Phenyloxanthranol und liefert ein farbloses Kondensationsprodukt, welches ebenso wie die Benzolverbindung noch ausführlicher untersucht werden soll.

Kapitel III. Überführung des Diphenylphtalids in das Phtalein des Phenols.

Wie in der Einleitung schon angegeben worden ist, kann das Diphenylphtalid durch Einführung von zwei Nitrogruppen und Ersatz

derselben durch zwei Hydroxyle in das Phenolphtaleïn umgewandelt werden, so daß letzteres als ein zweifachhydroxyliertes Diphenylphtalid oder als Diphenolphtalid bezeichnet werden kann.

1. Dinitrodiphenylphtalid.

10 g Diphenylphtalid wurden nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in 100 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 eingetragen. Wasser fällt daraus nach kurzem Stehen farblose, amorphe Flocken, welche nach dem Waschen und Trocknen in heißem Holzgeist gelöst wurden, aus dem sich die Substanz beim Erkalten in allmählich erstarrenden Öltropfen abscheidet. Da der Schmelzpunkt auch nach mehrfacher Wiederholung der letzteren Operation zwischen 75 und 95° schwankte, lag offenbar ein Gemenge von verschiedenen Substanzen und zwar von isomeren Dinitroverbindungen vor, da die Analyse genau mit der Zusammensetzung eines Dinitrodiphenylphtalids übereinstimmende Zahlen lieferte.

0,1648 g Substanz gaben 0,3852 CO_2 und 0,0518 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_2$	Gefunden
C	63,84	63,74
H	3,19	3,48

Von dem Verhalten gegen Reagentien sei nur bemerkt, daß beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure eine alizarinähnliche Substanz gebildet wird.

2. Diamidodiphenylphtalid.

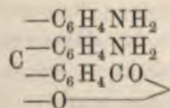
Da die Trennung der isomeren Dinitroverbindungen nicht sofort gelang, wurde das Gemisch mit Zinn und Salzsäure reduziert und die gebildeten Basen nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff vermittelst kohlensaurem Natron gefällt. Beim Erkalten einer mit dem getrockneten Niederschlage heiß gesättigten, alkoholischen Lösung scheiden sich diamantglänzende, aus dicken Platten bestehende Kristalle ab, welche genau bei 179 bis 180° schmelzen. Beim Eindampfen wird eine andere Substanz in geringerer Menge in Kristallkrusten gewonnen, welche bei 205° schmilzt und der Analyse nach ein isomeres Diamidodiphenylphtalid ist, aber nicht genauer untersucht wurde.

Die bei 179 bis 180° schmelzenden Kristalle zeigten, bei 120° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

0,2228 g gaben 0,619 CO_2 und 0,106 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}(NH_2)_2O_2$	Gefunden
C	75,94	75,77
H	5,06	5,28

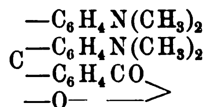
Die Formel ist also:



Die Substanz ist im amorphen Zustande in Alkohol und Äther ziemlich leicht, im kristallisierten dagegen ziemlich schwer löslich, in Benzol und Wasser schwer, in Ligroin nicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure gibt beim Erhitzen damit Anthrachinon.

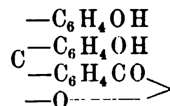
Das Diamidodiphenylphtalid löst sich in Essigsäure mit rotvioletter Farbe, in Salzsäure ohne Färbung.

Mit Holzgeist und wenig Salzsäure vier Stunden auf 180° erhitzt liefert die Substanz einen grünen Farbstoff, der identisch mit dem von O. Fischer durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dimethylanilin erhaltenen Phteleïn des Dimethylanilins zu sein scheint, welches seiner Bildung und Zusammensetzung nach ein Tetramethyldiamidodiphenylphtalid:



ist.

Mit salpetriger Säure in saurer Lösung erwärmt, geht endlich das Diamidodiphenylphtalid in die Dioxysubstanz über, welche sich dabei in farblosen Flocken ausscheidet und in alkalischer Lösung dasselbe Spektrum zeigt wie das gewöhnliche Phenolphtaleïn. Da dieselbe endlich alle charakteristischen Reaktionen des Phtaleïns gibt, so ist damit der Beweis geliefert, daß das Phtaleïn des Phenols nichts anderes ist als ein Dioxydiphenylphtalid, und daß ihm demnach die Formel:



zukommt.

Kapitel IV. Das Phtaleïn des Phenols und die Abkömmlinge desselben, welche sich vom Triphenylmethan ableiten.

1. Das Phtaleïn des Phenols, ein Dioxydiphenylphtalid.

Erhitzt man Phenol mit Phtalsäureanhydrid, so findet keine Einwirkung statt. Erst auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels, z. B. Schwefelsäure oder Zinnchlorid, färbt sich die Masse gelbrot, unter Bildung des Phtaleïns.

Zur Darstellung dieses Körpers ist die Anwendung des Chlorzinns am vorteilhaftesten. Erhitzt man Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Zinnchlorid auf 100° C, so erhält man eine schön rotviolette Schmelze, die nach mehrstündigem Erhitzen braunrot wird. Bei 115 bis 120° C ist die Ausbeute besser, ohne daß dabei schmierige Nebenprodukte entstehen. Das Erhitzen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, wie sich aus folgender Beobachtungsreihe ergibt:

1,5 g Phtalsäureanhydrid,
2,0 „ Phenol,
2,5 „ Zinnchlorid

auf 115 bis 120° erhitzt, gaben nach $1^1/_2$ Stunden 1,7, nach 5 Stunden 2,1, nach 8 Stunden 2,0 und zwar weniger reines Produkt. Zur Darstellung des Phtaleïns erhitzt man das Gemenge der drei Substanzen in den angegebenen Verhältnissen fünf Stunden auf 115 bis 120° und erwärmt die so erhaltene braunrote Schmelze mit etwas Wasser auf dem Wasserbade. Die dabei ungelöst bleibende gelbe, körnige Masse wird mit Wasser gewaschen, in kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung vom Zinniederschlag abfiltriert und durch Salzsäure gefällt. Man erhält das Phtaleïn auf diese Weise in beinahe reinem Zustande als hellgelbes Kristallpulver. Wegen des hohen Preises des Zinnchlorids ist die Anwendung von Schwefelsäure aber ökonomischer, obgleich die Ausbeute geringer ist.

Nach sehr zahlreichen Versuchen hat sich folgende Methode am besten bewährt. Zu einer heiß bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g konzentrierter, destillierter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erwärmt 10 bis 12 Stunden auf 115 bis 120° mit der Vorsicht, daß das Thermometer auch nicht vorübergehend über 120° C steigt. Die noch heiße Schmelze wird darauf in kochendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern des Wassers so lange ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Die hierbei abfallenden Waschwasser werden durch Eindampfen konzentriert und lassen nach längerem Stehen fast die ganze Menge der nicht in Phtaleïn umgewandelten Phtalsäure auskristallisieren. Der nach dem Auskochen erhaltene, gelbe, körnige Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche das Phtaleïn mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenprodukt gebildeten Phtaleïnanhydride zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Phtaleïns setzt sich dabei als sandiges, gelblichweißes Pulver ab, welches für die meisten Verwendungen rein genug ist. Zur vollständigen Reinigung werden 10 Tle. des Rohproduktes mit 60 Tln. absolutem Alkohol und 5 Tln. trockener Tierkohle $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht, die Masse durch ein Faltenfilter heiß filtriert, die Tierkohle noch mit 20 Tln. siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestillieren auf $^2/_3$ des Volums eingeengt. Auf Zusatz von Wasser wird diese alkoholische Lösung milchig getrübt und setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phtaleïnkristalle ab. Um dieses Harz zu entfernen, verfährt man zweckmäßig so, daß man die alkoholische Lösung in Portionen von etwa 40 g mit 320 g kalten Wassers vermischt, einmal kräftig durchschüttelt, einige Sekunden stehen läßt und dann

schnell von einigen ausgeschiedenen Harztropfen durch Kolieren trennt. Die durchgegossene Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserbade schnell erhitzt, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weißen Kristallpulvers verschwindet.

Die Menge der abgeschiedenen Kristalle nimmt durch Verdampfen des Alkohols etwas zu. Man tut indessen gut, den Alkohol nicht ganz abzudestillieren, weil dadurch das zuerst abgeschiedene ganz reine Produkt wieder verunreinigt wird. Es empfiehlt sich daher, den offenen Kolben mit der Flüssigkeit 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, dann die Flüssigkeit abzugießen und noch so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Abscheidung von Kristallen aufhört. Die Ausbeute an reinem Phtaleïn beträgt bei gut geleiteter Operation circa 75 Proz. des Phtalsäureanhydrids.

Eigenschaften.

Das Phenolphtaleïn wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Form von farblosen, harzigen Tröpfchen gefällt, welche die Flüssigkeit milchig erscheinen lassen und nach einiger Zeit in ein körniges, farbloses oder gelbliches Kristallpulver übergehen. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach längerem Stehen größere Kristalle ab, welche auch durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 150 bis 200° C erhalten werden können. Diese Kristalle sind entweder farblos, oder durch eine schwer zu entfernende Verunreinigung etwas bräunlich gefärbt und von starkem Glasglanz. Nach Herrn Prof. Groths gütiger Mitteilung besitzen dieselben folgende kristallographische Eigenschaften:

Fig. 11.

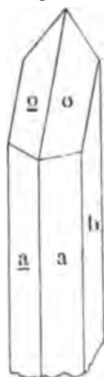
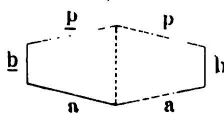


Fig. 12.



Phtaleïn des Phenols.

Kleine, bräunlichgelbe, spießige, anscheinend monokline Kristalle, Kombinationen eines sehr stumpfwinkeligen Prismas $a\underline{a}$ mit der Symmetrieebene $b\underline{b}$ und einer sehr spitzen Hemipyramide $o\underline{o}$. Durch die optischen Eigenschaften erweisen sie sich als triklinisch und zwar als Zwillinge nach der Fläche b. Fig. 11 stellt die Ansicht, Fig. 12 den horizontalen Querschnitt dar, in welchem die Zwillingsgrenze durch die punktierte Linie angedeutet ist. Winkel nach Messungen von Herrn Lehmann:

$a:\underline{a}$		$= 142^\circ\, 38'$
$a:b$	$= \underline{a}:\underline{b}$	$= 108\;\; 59$
$p:\underline{p}$		$= 145\;\; 38$
$p:b$	$= \underline{p}:\underline{b}$	$= 106\;\; 34$
$o:\underline{o}$		$= 141\;\; 43$
$o:a$	$= \underline{o}:\underline{a}$	$= 149\;\; 31$

Spaltbarkeit nach a deutlich, nach b undeutlich.

Das Phtaleïn ist in heißem Alkohol leicht löslich und kristallisiert daraus nach dem Erkalten nach einiger Zeit in Kristallkrusten. Auf Zusatz von Wasser wird die alkoholische Lösung milchig und scheidet beim Erwärmen sofort, in der Kälte erst bei eintägigem Stehen die Substanz in Form eines farblosen, kristallinischen Pulvers ab, welches ebenso aussieht, wie das durch eine Säure aus der alkalischen Lösung gefällte Produkt. Gegen Holzgeist und Eisessig verhält sich das Phtaleïn ähnlich, nur kristallisiert es daraus leichter in kleinen, glänzenden, zu Krusten vereinigten Kristallen. Äther löst das amorphe Phtaleïn leicht, das kristallisierte schwer. In Wasser ist das Phtaleïn beim Erhitzen ein wenig löslich, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit schwach milchig und setzt nach einiger Zeit Kristalle ab. In frisch gefälltem, amorphem Zustande schmilzt das Phtaleïn unter Wasser bei 100° C zu einer harzähnlichen Masse zusammen, das kristallinische dagegen schmilzt unter diesen Umständen nicht. Für sich erhitzt, schmilzt die Substanz bei 250 bis 253° C zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 217 bis 210° zu einer firnisartigen, von Sprüngen durchsetzten, glasigen Masse erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Bräunung und es entwickeln sich Dämpfe, welche nach Phenol riechen und zum Husten reizen.

Aus heißem Holzgeist umkristallisiert und bei 110° C getrocknet, gab die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1955 g gaben 0,5388 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{14}O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	75,47	75,16
H	4,40	4,46

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte leicht mit gelbroter Farbe, Wasser fällt es daraus unverändert in Harztropfen, die bald darauf kristallinisch werden.

Erwärmt man die Schwefelsäurelösung auf 100°, so entsteht ohne Farbenveränderung eine Sulfosäure, welche durch Wasser nicht mehr gefällt wird; beim stärkeren Erhitzen entfärbt sich die Flüssigkeit und wird endlich, wenn die Temperatur etwa auf 200° gestiegen ist, durch Bildung von Oxyanthrachinon dunkelgelbrot. Salpetersäure liefert bei mäßiger Einwirkung Nitroprodukte, bei stärkerer tritt Zersetzung ein unter Bildung von Nitrophenolen.

Ein Dinitroprodukt zu erhalten, war unmöglich, da selbst bei der gelindesten Einwirkung und bei der niedrigsten Temperatur höher nitrierte Produkte entstehen.

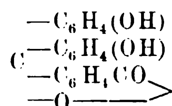
Salze des Phenolphtaleïns.

Das Phenolphtaleïn ist eine sehr schwache Säure und gibt nicht gut charakterisierte Salze.

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen das Phenolphtaleïn mit Leichtigkeit. Die Lösung ist in konzentriertem Zustande in dicken Schichten rot, in dünnen violett durchsichtig; sehr stark verdünnt, zeigt sie einen dunkeln Absorptionsstreifen im Grün an der Grenze des Gelb. Überschuß an Kali- oder Natronlauge entfärbt die Lösung beim Stehen, indem das Rot durch Violett hindurchgeht; Zusatz von Säuren oder Erwärmen stellt die Farbe wieder her. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Wasseraddition unter Bildung einer Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure.

Von starken Säuren wird die alkalische Lösung sofort unter vollständiger Entfärbung zersetzt, weshalb man das Phtaleïn als Indikator beim Titrieren benutzen kann. Leitet man Kohlensäure in eine mit Phtaleïn gesättigte alkalische Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit erst weinrot und setzt einen rötlichen Niederschlag ab, der schließlich unter Entfärbung der Flüssigkeit farblos wird. Durch Alkohol werden die alkalischen Lösungen nicht gefällt. Ammoniak löst das Phtaleïn mit derselben Farbe wie Kali- oder Natronlauge, beim Kochen entweicht es vollständig, indem unter Verschwinden der violetten Farbe sich kristallinisches Phtaleïn abscheidet. Wegen dieser geringen Verwandtschaft zum Ammoniak wird das Phtaleïn auch durch Salmiak im freien Zustande aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Kalk- und Barytwasser lösen das Phtaleïn ebenfalls mit violetter Farbe. Die Verbindungen des Phtaleïns mit den anderen Metallen sind ebenfalls außerordentlich locker. So fällen Alaun und Kupfersalze unveränderte Substanz aus der alkalischen Lösung und Bleiacetat gibt damit einen rötlichen Niederschlag, der schon durch Behandlung mit Äther entfärbt und zersetzt wird. Am beständigsten ist das Silbersalz, welches durch Silbernitrat als violetter, amorpher Niederschlag gefällt wird, der beim Erhitzen unter beginnender Zersetzung kristallinisch wird.

Die Formel des Phenolphtaleïns:



enthält zwei Hydroxyle in derselben Stellung wie im Phenol, das Phtaleïn muß daher mit Essigsäureanhydrid einen Diacetyläther und mit Fünffachchlorphosphor ein Dichlorid geben.

2. Diacetylphenolphtaleïn.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurde das Phtaleïn mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid 18 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt und das erhaltene Produkt nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids durch Abdampfen mit Alkohol aus heißem Alkohol umkristallisiert. Bei 110° C getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

I. 0,265 g gaben 0,692 CO_2 und 0,1055 H_2O.
II. 0,203 „ „ 0,532 CO_2 „ 0,080 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2 = C\begin{cases}-C_6H_4O\,.\,C_2H_3O\\-C_6H_4O\,.\,C_2H_3O\\-C_6H_4\,.\,CO\\-O\text{———}>\end{cases}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	71,64	71,21	71,47
H	4,48	4,43	4,38

Die Anwendung einer so hohen Temperatur zur Darstellung der Substanz ist übrigens wahrscheinlich nicht nötig, da bei den Derivaten des Phtaleïns das Kochen mit Essigsäureanhydrid zur vollständigen Acetylierung ausreicht. Die Substanz schmilzt bei 143° C, kristallisiert am leichtesten aus Holzgeist in tafelförmigen Kombinationen der Basis mit einer tetragonalen Pyramide. Die Kristalle sind von Herrn Bodewig ausführlich untersucht und als zirkularpolarisierend erkannt worden. Die Substanz wird durch Lösen in Schwefelsäure sogleich gespalten, indem Wasser aus der Lösung Phenolphtaleïn fällt; kochendes Kali zersetzt sie allmählich.

3. Methyläther des Phenolphtaleïns.

1 Tl. Phtaleïn, 1/2 Tl. Kali, 3 Tle. Jodmethyl, mit Alkohol zwei Tage auf 100° erhitzt, liefert einen kristallisierenden Methyläther, der nicht näher untersucht wurde.

4. Das Chlorid des Phenolphtaleïns, ein Dichlordiphenylphtalid.

Zur Darstellung dieses Körpers werden 10 g Phtaleïn und 18 g Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen innig gemischt und im Ölbade auf 120 bis 125° erwärmt. Nach eingetretener Reaktion nimmt man das Kölbchen aus dem Bade heraus, um eine zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden und erhitzt nach Beendigung derselben etwa noch zwei Stunden auf 120 bis 125° C, bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfindet. Die Masse wird darauf mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und nach nochmaligem Auswaschen getrocknet und aus Äther umkristallisiert. Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz noch einmal aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, woraus sie sich beim Erkalten in prachtvoll seideglänzenden Blättchen abscheidet. Die Substanz gab folgende Zahlen:

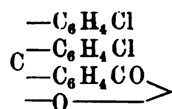
I. 0,2166 g, aus Eisessig umkristallisiert und bei 120° getrocknet, gaben 0,5347 CO_2 und 0,060 H_2O.
II. 0,1895 g, aus Alkohol umkristallisiert und bei 100° C getrocknet, gaben 0,4677 CO_2 und 0,0558 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_4Cl_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	67,6	67,35	67,7
H	3,38	3,08	3,27

Der Körper schmilzt bei 155 bis 156°, sublimiert unverändert und ist überhaupt sehr beständig. Rauchende Salpetersäure greift denselben nicht an. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung auf, beim Kochen damit entsteht ein Körper, der sich wie ein gechlortes Anthrachinon verhält und beim Schmelzen mit Kali Alizarin liefert.

Das Chlorid des Phenolphtaleïns ist seiner Entstehung nach folgendermaßen zusammengesetzt:



es ist also ein zweifach gechlortes Diphenylphtalid.

5. Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure.

Das zweifach gechlorte Diphenylphtalid verhält sich gegen Alkalien wie das Diphenylphtalid selbst. Wässeriges Kali ist ohne Einwirkung darauf, beim Schmelzen mit Kali entstehen unter vollständigem Zerfall Benzoesäure und Phenol. Löst man die Substanz dagegen in überschüssigem alkoholischem Kali und kocht dann unter Wasserzusatz den Alkohol weg, so bleibt die Flüssigkeit klar und enthält eine Säure, die nichts anderes als Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure sein kann. Säuren und Chlorammonium fällen daraus nicht die Carbonsäure, sondern das zweifach gechlorte Diphenylphtalid, indem hier ebenso wie beim Diphenylphtalid spontan Wasser zwischen der Carboxylgruppe und dem Carbinolhydroxyl abgespalten wird.

6. Sulfosäure des Phenolphtaleïns.

Phtaleïn löst sich mit schön gelbroter Farbe ohne Veränderung in konzentrierter Schwefelsäure; beim Erhitzen der Lösung im Wasserbade, bis dieselbe auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird, entsteht die Sulfosäure. Nach Entfernen der Schwefelsäure durch Baryt wird die Säure als nicht kristallisierender Sirup erhalten, welcher mit Alkalien dieselben Farbenerscheinungen gibt wie das Phtaleïn. Die Salze scheinen nicht zu kristallisieren.

Beim stärkeren Erhitzen der Lösung des Phtaleïns in konzentrierter Schwefelsäure geht die gelbrote Farbe in Schmutziggelb über, indem das Phtaleïn in Phtalsäureanhydrid und Phenolsulfosäure gespalten wird; gegen 200° vereinigen sich diese von neuem zu Oxy- und Erythrooxyanthrachinon.

7. Tetrabromphenolphtaleïn.

Das Phtaleïn wird sowohl in trockenem Zustande als auch in Lösung von Brom mit großer Leichtigkeit in ein Substitutionsprodukt übergeführt und gibt dabei ähnlich wie das Fluoresceïn mit Vorliebe eine Tetrabromverbindung. Zur Darstellung derselben kann man das Phtaleïn trocken mit einem Überschuß von Brom zusammenreiben und nach Beendigung der Reaktion das gebildete Produkt von Brom durch Verdunsten und Behandeln mit schwefliger Säure befreien. Da diese Methode mit einem großen Verlust an Brom verbunden ist und dabei außerdem ein Teil des Phtaleïns unter Bildung von Tribromphenol zersetzt wird, so ist es zweckmäßiger, folgendermaßen zu verfahren: Man mischt 10 Tle. Brom mit 10 Tln. Eisessig und trägt diese Flüssigkeit langsam in eine siedende Lösung von 5 Tln. Phtaleïn in 20 Tln. Alkohol ein. Beim Erkalten kristallisieren circa 7,5 Tle. reines Tetrabromphenolphtaleïn aus, der in der Mutterlauge gelöst bleibende, geringe Teil kann durch Abdampfen gewonnen werden. In Alkohol und Eisessig ist der Körper sehr schwer löslich und kristallisiert daraus in farblosen, kurzen Nadeln. In Alkalien löst sich der Körper mit violetter Farbe und wird durch Säuren in farblosen, amorphen Flocken gefällt. Äther nimmt die Substanz in diesem Zustande leicht auf, aus der Lösung kristallisiert der Körper in farblosen, gut ausgebildeten, dicken Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 220 bis 230°, ist aber nicht genau zu bestimmen, da die Substanz sich bei dieser Temperatur unter Bräunung zersetzt. Die bei 120° ohne Gewichtsverlust getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1953 g gaben 0,2730 CO_2 und 0,0290 H_2O.
0,2731 „ „ 0,1366 Br.

Die Formel $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	37,85	38,12
H	1,57	1,65
Br	50,47	50,02

Das Tetrabromphenolphtaleïn verhält sich gegen Basen wie eine etwas stärkere Säure als das ungebromte Phtaleïn. Das Verhalten gegen Alkalien ist besonders bemerkenswert. In nicht überschüssiger Natron- oder Kalilauge löst es sich mit einer violetten Farbe, welche blauer ist als die der Phtaleïnlösung. Auf Zusatz von überschüssigem Alkali entfärbt sich die Lösung sofort, sehr viel schneller und entschiedener, als dieses bei dem Phtaleïn der Fall ist. Kohlensaures Natron löst es mit derselben blauvioletten Farbe, ein Überschuß des Lösungsmittels bewirkt keine Entfärbung. Das Absorptionsspektrum der violetten alkalischen Lösung gleicht dem des Phtaleïns. Ammoniak löst die Substanz ebenfalls mit violetter Farbe, aber nur, wenn es überschüssig angewendet wird. Salmiak scheidet z. B. aus der kein freies Ätzkali oder Ätznatron

enthaltenden alkalischen Lösung unverbundene Substanz aus. Baryt- und Kalkwasser lösen den Körper mit blauvioletter Farbe. Eine alkalische Lösung, durch Eintragen von überschüssiger Substanz in Kali oder Natron bereitet, zeigt gegen Metallsalze folgendes Verhalten: Alaun gibt damit einen weißen Niederschlag von unverbundener Substanz, kenntlich an der Löslichkeit in Äther; Kupfersulfat einen hellbraunen Niederschlag, der durch Überschuß des Fällungsmittels weiß wird durch Freiwerden der Substanz; Kupferacetat verhält sich ebenso. Bleiacetat fällt eine weiße Bleiverbindung. Silbernitrat ein blauviolettes Silbersalz.

In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper unverändert mit hellroter Farbe schwer löslich, bei gelindem Erwärmen reichlich. Wasser fällt ihn daraus in Form eines weißen, amorphen Niederschlages. Oxydationsmittel, wie rauchende Salpetersäure oder Chromsäure, färben die Schwefelsäurelösung unter Bildung eines weiter unten beschriebenen chinonartigen Körpers intensiv violett. Beim starken Erhitzen der Schwefelsäurelösung bildet sich Dibromoxyanthrachinon. Salpetrige Säure, in die alkoholische Lösung eingeleitet, liefert ein in gelben Nadeln kristallisierendes Produkt, welches 28,6 Proz. Brom und 8 Proz. Stickstoff enthält. Eine Formel konnte nicht ausgerechnet werden, indessen ist ein Teil des Broms durch die Nitrogruppe ersetzt. Ein Chlorid des Tetrabromphenolphtaleïns durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu erhalten, war nicht möglich; es bildeten sich stets schmierige Phosphorsäureverbindungen. Andererseits gelang es auch nicht, das Chlorid durch Bromierung des Phtaleïnphenolchlorids zu erhalten: auch hier entstanden schmierige Produkte.

8. Diacetyltetrabromphenolphtaleïn.

Durch einstündiges Kochen des Tetrabromphtaleïns mit Essigsäureanhydrid wird das Diacetylderivat erhalten, welches sich aus der heißen alkoholischen Lösung in kugeligen Kristallaggregaten abscheidet. Die Substanz schmilzt bei 134° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1718 g gaben 0,2519 CO_2 und 0,033 H_2O.

Die Formel $C_{24}H_{14}Br_4O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	40,11	40,00
H	1,91	2,03

Der Körper destilliert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und zerfällt beim Kochen mit Kali in die Generatoren, verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure wie die nicht acetylierte Substanz und ist in Alkohol und Eisessig etwas leichter löslich als diese.

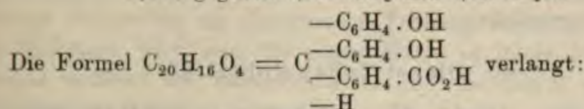
9. Das Phtalin des Phenols, eine Dioxytriphenylmethancarbonsäure.

Kocht man Phtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge, so entfärbt sich die violette Lösung sehr schnell, wenn die Lauge hinreichend kon-

zentriert ist. Nach halbstündigem Kochen wird die Masse mit Wasser verdünnt und sofort ohne Filtration in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen. Die so erhaltene bläuliche Flüssigkeit wird so lange gelinde erwärmt, bis das anfangs flockig ausgeschiedene Phtalin kristallinisch geworden ist, dann mit Wasser ausgewaschen und noch feucht mit heißem Alkohol erschöpft. Zu der abfiltrierten alkoholischen Lösung wird Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Die Flüssigkeit erfüllt sich darauf nach kurzer Zeit mit weißen, aus kleinen, konzentrisch gruppierten Nadeln bestehenden Kristallen von Phtalin. In heißem Wasser ist das Phtalin etwas leichter löslich als das Phtaleïn und scheidet sich daraus beim schnellen Erkalten in amorphen Häutchen, beim langsamen in sehr kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln aus, welche bei 225° schmelzen.

Phtalin, welches durch sechsstündiges Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub erhalten und bei 110 bis 120° getrocknet war, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2115 g gaben 0,5808 CO_2 und 0,0983 H_2O.



Die Formel $C_{20}H_{16}O_4 = C\begin{cases}-C_6H_4.OH\\-C_6H_4.OH\\-C_6H_4.CO_2H\\-H\end{cases}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	74,89
H	5,00	5,15

Hervorzuheben ist, daß das Phtaleïn des Phenols auch bei so langem Kochen nicht mehr als zwei Wasserstoffatome fixiert, während das Phtaleïn der Pyrogallussäure leicht weiter reduziert wird.

Selbst beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub auf 150° blieb es unverändert und ebenso beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung und beim Kochen mit Jodwasserstoff und weißem Phosphor. Beim stärkeren Erhitzen mit Jodwasserstoff wird es verharzt; Natriumamalgam in alkalischer Lösung greift es auch bei langem Stehen nicht an, verwandelt es dagegen in saurer Lösung in das Phtalol des Phenols.

Das Phtalin entsteht aus dem Phtaleïn genau ebenso wie die Triphenylmethancarbonsäure aus dem Diphenylphtalid und ist daher eine Dioxytriphenylmethancarbonsäure. Es ist deshalb auch nicht auffallend, daß das Phtalin eine starke Säure ist und z. B. kohlensauren Kalk und kohlensauren Baryt beim Erwärmen mit Wasser mit Leichtigkeit löst.

Das Phtalin löst sich in Alkalien farblos; die Lösung wird an der Luft langsam, durch rotes Blutlaugensalz oder Permanganat sofort unter Rückbildung von Phtaleïn rot gefärbt. Barytwasser löst das Phtalin farblos, beim Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit. Die wässerige Lösung gibt mit Bleiessig einen farblosen, flockigen Niederschlag; die ammoniakalische Lösung gibt nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks

mit Kupfervitriol einen hellblauen, mit Silbernitrat einen weißen, flockigen Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak löslich ist. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit rot, indem neben metallischem Silber Phtaleïn gebildet wird. Eisenchlorid, mit Phtalin gekocht, gibt gelbe Flocken, welche die Reaktionen des Phtaleïns zeigen, auch Chromsäure verhält sich ähnlich. Das Phtalin kann in den geringsten Mengen durch sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure erkannt werden. Es löst sich darin zu einer rötlichgelben Flüssigkeit auf, aus welcher durch Wasser grüngelbe Flocken von Phtalidin gefällt werden. Bringt man zu der Schwefelsäurelösung ein Körnchen Braunstein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün. Auf Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Äther erhält man Phtalideïn, welches in den minimalsten Mengen durch das Absorptionsspektrum seiner intensiv violett gefärbten Lösung in Schwefelsäure erkannt werden kann. Es sind diese Reaktionen durchaus übereinstimmend mit dem Verhalten der Triphenylmethancarbonsäure.

Das Phtalin enthält noch zwei Phenolhydroxyle und liefert daher auch einen Diacetyläther.

10. Diacetylphenolphtalin.

Obgleich man wegen des Vorhandenseins von drei Hydroxylgruppen im Phtalin die Bildung einer Triacetylverbindung erwarten sollte, so gelang es doch nur, selbst bei sechsstündigem Erhitzen auf 170 bis 175°, zwei Acetylgruppen einzuführen. Das Diacetylphtalin kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 146° C und gab folgende Zahlen:

0,1514 g gaben 0,3939 CO_2 und 0,071 H_2O.

Die Formel $C_{24}H_{20}O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	71,2	70,94
H	4,9	5,15

Der Körper sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, wird beim Kochen mit Kali zersetzt und verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure wie Phtalin. In Eisessig ist derselbe leicht löslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht.

11. Das Chlorid des Phenolphtalins, eine Dichlortriphenylmethancarbonsäure.

Die Phenolhydroxyle des Phtalins lassen sich ebensowenig wie bei der Muttersubstanz, der Triphenylmethancarbonsäure, direkt vermittelst des Fünffachchlorphosphors durch Chlor ersetzen, weil in beiden Fällen eine Kondensation eintritt. Dagegen läßt sich das Chlorid des Phtaleïns, d. h. das zweifach gechlorte Diphenylphtalid, entweder durch Jodwasserstoff oder durch Natronlauge und Zinkstaub leicht in das Chlorid des Phtalins, d. h. in die gechlorte Triphenylmethancarbonsäure, umwandeln.

Nach der ersteren Methode wurde das Chlorid des Phtaleïns mit 15 Tln. Jodwasserstoff vom Siedepunkt 127° sechs Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Das Produkt war zum Teil in verdünnter Natronlauge löslich. Die Lösung wurde durch Essigsäure gefällt, der flockige Niederschlag in Holzgeist gelöst, nach dem Behandeln mit Tierkohle durch Wasser wieder gefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Die so erhaltenen, beinahe meßbaren, farblosen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 195°.

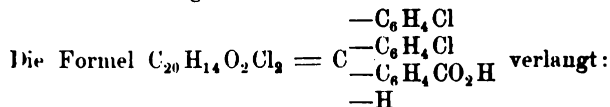
Viel leichter läßt sich die Dichlortriphenylmethancarbonsäure nach demselben Verfahren darstellen, welche zur Überführung des Diphenylphtalids in Triphenylmethancarbonsäure gedient hat. Das Phtaleïnchlorid wird zunächst in der im Abschnitt 5 dieses Kapitels beschriebenen Weise durch Behandeln mit alkoholischer Natronlauge in eine alkalische Lösung der Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure verwandelt und diese durch Zinkstaub reduziert. Zur Darstellung verfährt man folgendermaßen: Phenolphtaleïnchlorid wird in einer reichlichen Menge Alkohol gelöst, die Flüssigkeit mit alkoholischer Natronlauge versetzt und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung verdünnt. Nach Zusatz von Zinkstaub wird nun die ganze Masse so lange gekocht, bis der Alkohol entfernt ist, darauf filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Es scheiden sich hierbei weiße, voluminöse Flocken ab, die zur Reinigung in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt wurden. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle ab, die die Form von farnkrautähnlich verzweigten Nädelchen zeigten und den Schmelzpunkt 205 bis 206° besaßen, der durch weiteres Umkristallisieren nicht verändert wurde. Die Substanz erwies sich als identisch mit der vermittelst Jodwasserstoff dargestellten; der niedriger gefundene Schmelzpunkt der letzteren beruht jedenfalls auf einer geringen Verunreinigung.

Die Analyse der nach beiden Methoden dargestellten Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,1155 g der mit HJ dargestellten Substanz gaben 0,2842 CO_2 und 0,0428 H_2O.

II. 0,0986 g der mit Zinkstaub dargestellten Substanz gaben 0,243 CO_2 und 0,037 H_2O.

0,2515 g derselben Substanz, mit Kalk geglüht und mit Silberlösung nach Volhard titriert, verbrauchten 13,8 ccm einer $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.



Die Formel $C_{20}H_{14}O_2Cl_2 = C\begin{cases}-C_6H_4Cl\\-C_6H_4Cl\\-C_6H_4CO_2H\\-H\end{cases}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	67,22	67,09	67,22
H	3,92	4,11	4,16
Cl	19,88	—	19,47

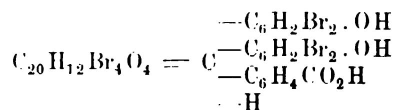
Die Säure löst sich mit größter Leichtigkeit in Alkohol, Äther, Aceton; aus absolutem Alkohol kristallisiert sie in sechsseitigen Täfelchen; verdünnte kohlensaure und Ätzalkalien lösen sie leicht, in konzentriertem Zustande lösen letztere Reagentien sie erst und scheiden alsbald das entsprechende, in Alkalien schwer lösliche Alkalisalz ab. Kleine Quantitäten lassen sich unzersetzt destillieren. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie bei mäßigem Erwärmen mit gelber Farbe auf, die sich rasch verändert: sie spielt durch Grün in Blau über und wird zum Schlusse violett, welch letztere Erscheinung sofort eintritt, wenn man zur gelben schwefelsauren Lösung einen Kristall von Kaliumdichromat setzt und mäßig erwärmt. Es beruht dies auf der Bildung von Dichlorphenyloxanthranol.

12. Tetrabromphenolphtalin.

Zur Darstellung dieser Substanz kann man zwei verschiedene Wege einschlagen, indem man entweder das Tetrabromphtaleïn reduziert oder das Phtalin bromiert. Die Reduktion des gebromten Phtaleïns durch Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub geht sehr leicht von statten, liefert aber kein reines Produkt, weil bei der Reduktion zu gleicher Zeit auch Brom durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Bromierung des Phtalins verläuft ebenso glatt und liefert ein reines Produkt, da das Brom die bei der Reduktion des Phtaleïns hinzugetretenen Wasserstoffatome nicht angreift. Man verfährt am besten folgendermaßen: 5 Tle. Phtalin werden in 50 Tln. heißem Eisessig gelöst und dazu ein Gemisch von 10 Tln. Brom und 10 Tln. Eisessig allmählich hinzugesetzt. Die noch heiße Lösung läßt man einige Minuten stehen und gießt sie dann in dünnen Schichten auf flache Schalen aus, welche einem lebhaften Luftzuge ausgesetzt sind. Im Verlauf einer Stunde ist der Eisessig fast vollständig verdunstet, die Mutterlauge wird von den Kristallen abgesaugt und dieselben nach dem Ausbreiten über Papier bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Tetrabromphtalin, welches nach diesem Verfahren in derben Nadeln erhalten war, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Äther; in Benzol in der Wärme ziemlich, in der Kälte schwer löslich; in Chloroform sehr schwer löslich. In Kali ist die Substanz farblos löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich langsam mit rotgelber Farbe auf, welche allmählich unter Bildung von Tetrabromphtalidin in Grün übergeht.

Die mehrmals aus Benzol umkristallisierte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 205°; die Resultate der Analyse entsprechen der Formel



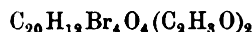
$$C_{20}H_{12}Br_4O_4 = C\begin{cases}-C_6H_2Br_2 . OH\\ -C_6H_2Br_2 . OH\\ -C_6H_4CO_2H\\ -H\end{cases}$$

	Berêchnet	Gefunden
C	37,73	37,95
H	1,88	2,04

Die Substanz ist also eine Tetrabromdioxytriphenylmethancarbonsäure.

13. Diacetyltetrabromphenolphtalin.

1 g Tetrabromphtalin wurde mit 2 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang im Ölbade auf 140° offen erhitzt und die heiße Flüssigkeit mit Wasser versetzt, worauf sich die Substanz in Form von sternförmig gruppierten Spießen abschied. Der Körper, welcher bei 165 bis 166° schmilzt, gab bei der Analyse folgende Zahlen, welche mit der Formel:



$$C_{20}H_{12}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$$

übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	40,00	39,89
H	2,22	2,49

Bei der Analyse einer anderen nach derselben Methode dargestellten Menge wurde gefunden: C 40,1, H 2,4.

14. Das Phtalol des Phenols.

Zur Darstellung dieser Substanz wird eine Lösung von Phtalin in gewöhnlicher Essigsäure mehrere Stunden lang kochend mit Natriumamalgam behandelt, indem von Zeit zu Zeit so viel Essigsäure hinzugefügt wird, daß die Reaktion stets entschieden sauer bleibt. Wenn eine herausgenommene Probe, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und darauf mit Wasser verdünnt und mit Äther geschüttelt, dem letzteren keine grüngelbe Fluorescenz mehr erteilt, verdünnt man die Flüssigkeit heiß mit Wasser bis zur bleibenden milchigen Trübung. Nach dem Erkalten scheidet sich das Phtalol in farblosen Täfelchen aus, während das nicht reduzierte Phtalin in Lösung bleibt. Aus verdünnter Essigsäure kristallisiert die Substanz in ziemlich großen, prismatischen Kristallen, welche bei 190° schmelzen. Bei 120° getrocknet, gab die so behandelte Substanz folgende Zahlen:

0,1549 g gaben 0,443 CO_2 und 0,0817 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{18}O_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	78,43	78,05
H	5,88	5,85

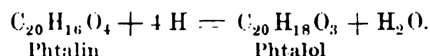
Das Phtalol ist also durch Aufnahme von 4 At. Wasserstoff und Austritt von 1 Wasser aus dem Phtalin entstanden. Ein durch Aufnahme von 2 Wasserstoff entstehendes, zwischen dem Phtalin und Phtalol liegendes Zwischenprodukt konnte nicht beobachtet werden.

Das Phtalol ist in heißem Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in spießigen Kristallen aus; in Alkohol ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser in Öltröpfchen gefällt, welche die Flüssigkeit milchig erscheinen lassen und sich nach einiger Zeit in tafelartige, sägeförmig ausgeschnittene Kristalle verwandeln. Leicht löslich ist es ferner in Äther, Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. Für sich erhitzt, schmilzt es und destilliert in kleinen Mengen unzersetzt, das Destillat erstarrt glasartig und zeigt noch den Schmelzpunkt 190°. Von dem Phtalin läßt sich das Phtalol sofort durch sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure unterscheiden, indem es, damit befeuchtet, rot wird; beim Zusammenbringen mit Wasser bleibt ein rotes Kondensationsprodukt zurück, welches sich in Äther zum größten Teil zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst, die eine bläuliche Fluorescenz zeigt. Der rote Körper löst sich mit derselben Farbe in Kalilauge und gibt beim Behandeln mit Zinkstaub eine farblose Lösung. Die gelbrote Lösung desselben in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen dunkelrot, dann braungrün und beim Kochen braunviolett: Wasser gibt damit eine braune Lösung, aus der Äther in geringer Menge eine farblose Substanz extrahiert, die beim Erhitzen teils verkohlt, teils sublimiert und in Kali mit roter Farbe löslich ist.

Eine weitere Reduktion des Phtalols war nicht zu bewerkstelligen, da Natriumamalgam es nicht weiter verändert und Jodwasserstoff tiefer zersetzend eingreift. Bei fünfstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° wurde neben einer harzigen Masse eine beträchtliche Menge von Phenol erhalten und ebenso beim Kochen der Substanz mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor. Das im letzteren Falle erhaltene Harz war phosphorsäurehaltig.

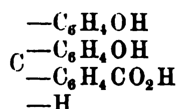
Mit Ferridcyankalium wird das Phtalol in alkalischer Lösung in das Phtaleïn übergeführt. Salzsäure verändert das Phtalol beim Kochen kaum, beim Erhitzen auf 250 bis 260° wird es davon in rote Kondensationsprodukte übergeführt. Fünffachchlorphosphor gibt schmierige, phosphorhaltige Verbindungen. Das Phtalol löst sich in Kali farblos auf und wird in dieser Lösung auch bei langem Stehen an der Luft nicht verändert. Auch gegen schmelzendes Kali ist es sehr beständig und wird erst bei hoher Temperatur angegriffen; die rote Schmelze enthält neben Phenol nicht weiter untersuchte schmierige Produkte.

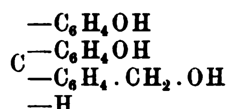
Das Phtalol entsteht, wie oben angegeben, aus der Dioxytriphenylmethancarbonsäure (Phtalin) durch Aufnahme von 4 H und Austritt von einem Wasser nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Phtalin}}{C_{20}H_{16}O_4} + 4\,H = \underset{\text{Phtalol}}{C_{20}H_{18}O_3} + H_2O.$$

Dieser Vorgang beruht, wie aus dem Verhalten der Substanz hervorgeht, auf der Umwandlung der Carboxylgruppe in die Alkoholgruppe:





Phtalin Phtalol

Das Phtalol geht dieser Formel entsprechend durch Oxydation der Alkohol- zur Säuregruppe unter gleichzeitiger Oxydation des Triphenylmethanwasserstoffs in das Phtaleïn über. Essigsäureanhydrid gibt damit, dem Vorhandensein von drei alkoholischen Hydroxylgruppen entsprechend, einen Triacetyläther. Konzentrierte starke Säuren wirken kondensierend, wie dies bei den aromatischen Alkoholen der Fall zu sein pflegt.

15. Triacetylphtalol.

Das Phtalol gibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid schon nach halbstündigem Kochen eine Triacetylverbindung, welche nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids durch Erwärmen mit Alkohol als eine farblose, dicke Flüssigkeit erhalten wurde, die zu einer glasigen, bei 40° schmelzenden Masse erstarrt. Da die Substanz nicht kristallisiert erhalten werden konnte, wurde sie zur Analyse aus möglichst reinem Phtalol dargestellt und längere Zeit bei 40° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,2516 g gaben 0,6651 CO_2 und 0,1286 H_2O.

Die Formel $C_{29}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	72,22	72,09
H	5,55	5,67

Für sich erhitzt, destilliert der Körper unverändert, von Kali wird er beim Kochen zersetzt, gegen Schwefelsäure verhält er sich wie Phtalol. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich.

Kapitel V. Die Abkömmlinge des Phenolphtaleïns, welche sich vom Phenylanthracen ableiten.

1. Das Phtalidin des Phenols, ein Dioxyphenylanthranol.

Übergießt man Phtalin mit konzentrierter Schwefelsäure, so löst es sich mit rotgelber Farbe auf, Wasser fällt aus der Lösung das Phtalidin als amorphen, gelblichgrünen Niederschlag. Bei der Darstellung in größeren Mengen ist zu beachten, daß alles Phtalin wirklich in Lösung übergehen muß, die Wirkung der Schwefelsäure aber nicht zu lange dauern darf, weil sonst durch die Bildung von Sulfosäuren Verluste herbeigeführt werden. Man verfährt daher am besten so, daß man 1 Tl. Phtalin mit dem doppelten Gewicht konzentrierter Schwefel-

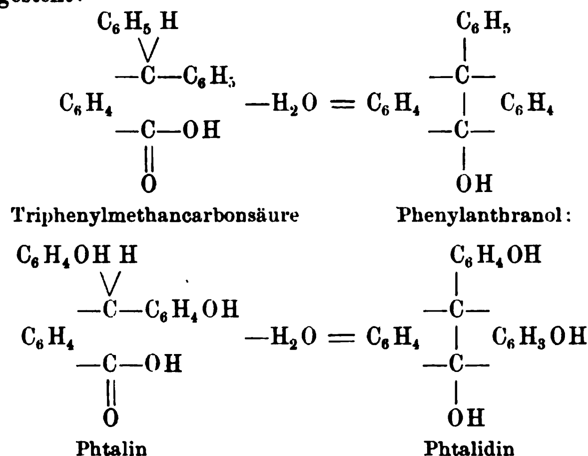
säure in einer Reibschale verreibt, bis alles Phtalin gelöst ist, und die Masse dann in Wasser gießt. Das Phtalidin wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen als grüne zusammengeballte Masse erhalten, welche von der hartnäckig anhaftenden Schwefelsäure am besten durch Aufnehmen mit Äther befreit werden kann.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Phtalidin als schmierige Masse, welche sich in Schwefelsäure mit einer dunkleren Farbe als die frisch bereitete Substanz löst, da sich ein Teil an der Luft durch Oxydation in Phtalideïn verwandelt. Da der Körper außerdem nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden konnte, war es nicht möglich, die Zusammensetzung zu bestimmen, indessen kann man aus der Analyse des gut kristallisierenden, weiter unten beschriebenen Tetrabromsubstitutionsproduktes den Schluß ziehen, daß ihm die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ zukommt, d. h. daß er durch Verlust von einem Molekül Wasser aus dem Phtalin entstanden ist. Die Reaktion läßt sich übrigens auch umkehren, da Phtalidin bei vierstündigem Erhitzen mit Wasser auf 170° C wieder in Phtalin übergeht. In Alkalien löst sich das Phtalidin mit gelber Farbe und wird bei Abschluß der Luft unverändert durch Säure wieder ausgefällt. Hat die Luft aber Zutritt, so oxydiert sich dabei ein Teil zu Phtalideïn. Äther löst das Phtalidin mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz ohne charakteristisches Absorptionsspektrum im durchfallenden Licht. Bei längerer Berührung mit der Luft entfärbt sich diese Lösung vollständig unter Bildung von Phtalideïn.

Konzentrierte Schwefelsäure wandelt bei langer Berührung das Phtalidin, wie schon angegeben, in eine Sulfosäure um. So wurde z. B. aus einer Lösung von Phtalin in der 20fachen Menge Schwefelsäure nach mehreren Tagen durch Wasser nichts mehr gefällt. Beim Erhitzen auf 120° C färbt sich die Lösung dunkelgrün, beim Kochen rot. Rauchende Schwefelsäure löst das Phtalin mit roter Farbe, welche nach kurzem Stehen in Blauviolett übergeht. Es scheint dieses auf dem Übergange einer Phtalidinsulfosäure in Phtalideïnsulfosäure zu beruhen, da das Phtalideïn durch Erhitzen mit Schwefelsäure eine ähnlich gefärbte Lösung liefert. Andere wasserentziehende Mittel geben beim Erhitzen mit Phtalin grüne, unbeständige Substanzen, z. B. Antimonchlorid, Oxalsäure. Mit Phenol zum Kochen erhitzt, gibt das Phtalin eine Substanz, welche in ätherischer Lösung einen Absorptionsstreifen zeigt und blau fluoresciert.

Aus dem oben geschilderten Verhalten der Dioxytriphenylmethancarbonsäure (Phtalin) ergibt sich, daß dieselbe durch konzentrierte Schwefelsäure genau ebenso verändert wird wie die Triphenylmethancarbonsäure selbst. Die Bildung eines Dioxyphenylanthranols findet sogar noch leichter statt als die des Phenylanthranols, was übrigens nicht auffallen kann, da das Carboxyl bei dem ersteren in einen Phenol-, bei dem letzteren dagegen in einen Benzolrest eingreifen muß. Der

leichteren Übersicht halber sind die betreffenden Formeln hier zusammengestellt:



In bezug auf die Übereinstimmung in der Konstitution des Phenylanthranols und des Phtalidins kann nicht der geringste Zweifel herrschen, da die geringen Unterschiede in dem Verhalten derselben sich vollständig durch die Gegenwart zweier Phenolhydroxyle in dem letzteren erklären lassen.

2. Tetrabromphenolphtalidin.

Tetrabromphtalin wird mit 12 Tln. konzentrierter Schwefelsäure so lange verrieben, bis alles gelöst ist; die im ersten Momente gelbrote, dann grün werdende Flüssigkeit läßt man nach halbstündiger Einwirkung in Wasser tropfen, worauf sich das Phtalidin in gelben Flocken abscheidet, welche nach dem Auswaschen und Trocknen in heißem Alkohol gelöst werden. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in gelben Nadeln aus; der gelöst bleibende Teil kann durch Eindampfen bis zum Beginn der Kristallbildung und Stehenlassen zum größten Teil in derselben Form erhalten werden. Die Kristalle verlieren, dem Lichte ausgesetzt, sehr schnell ihr ursprüngliches Ansehen, indem sie sich grün färben. Im Vakuum bei Lichtabschluß getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

I. 0,156 g gaben 0,2222 CO_2 und 0,0265 H_2O.
II. 0,2111 „ „ 0,3002 CO_2 „ 0,0341 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{10}Br_4O_3$ verlangt:

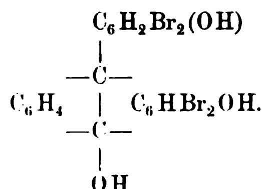
	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	38,83	38,8	38,79
H	1,62	1,8	1,8

Im kristallisierten Zustande ist der Körper schwer löslich in Alkohol.

Holzgeist, Eisessig, Äther, Benzol und Chloroform, leichter löslich in Aceton. Aus der Lösung in letzterem fällt er auf Zusatz von Wasser in haarförmig verschlungenen Nadeln heraus. Im frisch gefällten Zustande wird er von Äther leicht mit bräunlichgelber Farbe aufgenommen, beim Verdünnen wird dieselbe gelb mit starker grüner Fluorescenz, welche der Lösung dieses Körpers in allen Lösungsmitteln eigentümlich ist. In Kali ist die Substanz mit gelber Farbe löslich; beim Erwärmen einer konzentrierten Lösung scheidet sich das Kalisalz in grünen Kristallen ab. Die grüne Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure geht bei 130 bis 140° in ein intensives Blau über: Wasser fällt einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher, in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gereinigt, farbloses Tetrabromphtalideïn liefert. Die Schwefelsäure hat hierbei also nur oxydierend gewirkt. Die Substanz scheint mit Schwefeldioxyd eine Verbindung einzugehen. Leitet man nämlich dasselbe in eine ätherische Lösung, so verschwindet die Fluorescenz sofort, die gelbe Farbe geht in Rot über, wird sofort aber wieder gelb. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das Phtalidin in unverändertem Zustande zurück.

Das Tetrabromphtalidin geht durch Oxydationsmittel in das Phtalideïn über; Brom wirkt sowohl trocken als auch in Eisessig- und Benzollösung darauf ein, indem eine Bromverbindung entsteht, welche durch Wasser sofort in Tetrabromphtalideïn übergeführt wird, ähnlich wie das Chlorid des Triphenylmethans durch Feuchtigkeit in das Triphenylcarbinol übergeht.

In bezug auf die Konstitution des Tetrabromphtalidins ist bemerkenswert, daß bei der Bildung desselben die Carboxylgruppe beinahe eben so leicht in den zweifach-gebromten Phenolrest eingreift, wie in den ungebromten, eine Erscheinung, die übrigens auch bei ähnlichen Kondensationen zu beobachten ist. Die Formel des Körpers ist:



3. Diacetyltetrabromphtalidin.

Das durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Produkt wurde aus Eisessig umkristallisiert, in dem es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich ist. Es wird so in langen, gelben, haarförmig verschlungenen Nadeln erhalten, die bei 256° schmelzen. Bei 120° getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

0,1583 g gaben 0,2371 CO_2 und 0,0336 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}Br_4O_3(C_2H_3O)_2$ verlangt:

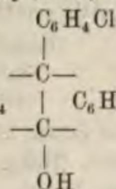
	Berechnet	Gefunden
C	41,02	40,84
H	1,99	2,33

Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Substanz unter Entwickelung von Dämpfen von Bromphenol, während der größte Teil verkohlt; von Kali wird sie erst beim Schmelzen angegriffen und zeigt gegen konzentrierte Schwefelsäure dasselbe Verhalten wie die Muttersubstanz. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff mit grüner Fluorescenz; in Äther, Alkohol, Eisessig schwer löslich.

4. Phenolphtalidinchlorid, ein Dichlorphenylanthranol.

Während es nicht möglich ist, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus dem Phtalidin das entsprechende Chlorid darzustellen, so gelingt es leicht, das Phtalideïnchlorid durch Reduktion in den gewünschten Körper überzuführen. Zu dem Zwecke löst man Phtalideïnchlorid in kochendem Eisessig und fügt unter stetem Erwärmen so lange Zinkstaub hinzu, bis eine herausgenommene Probe die Phtalidinreaktion nicht mehr zeigt. Die anfangs farblose Lösung wird bei dieser Behandlung grüngelb und fluoresciert stark. Abfiltriert und mit Wasser versetzt, liefert sie einen gelben Niederschlag, der wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nach schnellem Auswaschen im Vakuum getrocknet werden mußte. So erhalten, ist das Phtalidinchlorid ein gelbes, äußerst elektrisches Pulver, welches bei 170° ungefähr schmilzt; eine genaue Bestimmung ist nicht möglich. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,13 g gaben 0,3364 CO_2 und 0,0461 H_2O



Die Formel $C_{20}H_{12}Cl_2O = C_6H_4$ [—C(C_6H_4Cl)— | —C(OH)—] C_6H_3Cl verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	70,79	70,59
H	3,54	3,93

Für sich erhitzt, schmilzt der Körper, sublimiert und destilliert teilweise; das Destillat erstarrt zu kugeligen Kristallaggregaten. In konzentrierter Schwefelsäure ist er schwer mit rotgelber Farbe löslich, Wasser fällt daraus gelbe Flocken.

In Alkohol ist das Chlorid sehr schwer löslich und kristallisiert daraus in nadelförmigen Kristallen. Ebenso verhält es sich gegen Eisessig. In Aceton und Äther ist es ziemlich leicht löslich mit schön

blaugrüner Fluorescenz, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Oxydationsmittel geht es in Phtalideïnchlorid über und ebenso durch Brom bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Es beruht diese letztere Reaktion auf der vorübergehenden Bildung eines Bromids, welches sich mit Wasser zersetzt. Man kann dieses Bromid übrigens darstellen, wenn man das Phtalidinchlorid Bromdämpfen aussetzt. Es bildet sich dabei eine Flüssigkeit, welche auch beim längeren Verweilen in einem mit Kalk und Schwefelsäure beschickten Exsiccator nicht fest wird, mit feuchter Luft in Berührung gebracht aber nach kurzer Zeit in eine aus Phtalideïnchlorid bestehende Kristallmasse übergeht. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es in Hydrophtalidinchlorid verwandelt.

5. Chlorid des Hydrophtalidins.

Erwärmt man Phtalidinchlorid in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so wird die gelbe Flüssigkeit bald farblos, indem auch die Fluorescenz verschwindet. Nach dem Verjagen eines Teils des Alkohols erzeugt Wasser in der erkalteten Flüssigkeit einen farblosen, flockigen Niederschlag, der beim Auswaschen mit kaltem Wasser kristallinisch wird. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, welcher dasselbe beim Verdunsten in konzentrisch vereinigten langen Nadeln zurückläßt. Da die Substanz ziemlich unbeständig ist und an der Luft sehr leicht in Phtalidinchlorid übergeht, so konnte sie nur, im Vakuum getrocknet, zur Analyse verwendet werden.

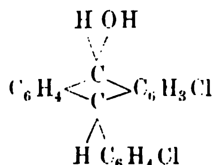
So erklärt sich wohl der Umstand, daß 1 Proz. Kohlenstoff zu wenig gefunden wurde, da auch das Phtalidin nach dem Trocknen im Vakuum nie übereinstimmende Zahlen gegeben hat.

0,2044 g gaben 0,5198 CO_2 und 0,0809 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{14}OCl_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	70,3	69,35
H	4,1	4,38

Die Substanz ist in Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich; in Alkohol, Holzgeist und Eisessig in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter löslich. Für sich erhitzt, fängt die Substanz bei 50° an zusammenzubacken und schmilzt bei 56°, bei vorsichtigem weiteren Erhitzen gibt sie ein gelbes Sublimat. Die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf diesen Körper bietet insofern ein Interesse dar, als man ihm die Formel:



beilegen und deshalb bei dieser Reaktion eine weitere Kondensation vermuten kann. Die Menge des vorhandenen Materials war zu gering, um eine genaue Untersuchung anzustellen. In der Kälte ist der Körper in konzentrierter Schwefelsäure sehr schwer löslich; beim Stehen färbt sich die Säure erst gelb, dann rot, während der ungelöst bleibende Teil sich rot färbt. Beim Erwärmen wird die Lösung blauviolett und nimmt auf Wasserzusatz eine rote, blau fluorescierende Färbung an; Äther extrahiert daraus mit gelber Farbe einen Körper, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe mit einem Stich ins Blaue löst; das Absorptionsspektrum zeigt einen dicken Streifen an der Grenze von Rot und Grün, wodurch sich dieser Körper vom Phtalideïnchlorid wesentlich unterscheidet.

Beim weiteren Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird die Lösung schließlich rotbraun, und Äther extrahiert einen Körper, welcher sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe löst. Beim einstündigen Kochen mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor bildet sich ein farbloses Harz.

6. Das Hydrophtalidin des Phenols.

Das Phtalidin wird durch Reduktionsmittel ebenso in eine farblose Verbindung übergeführt wie das Chlorid, jedoch konnte die entsprechende Substanz nicht im kristallisierten Zustande erhalten werden und wurde deshalb nicht analysiert. Kocht man Phtalidin mit Natronlauge und Zinkstaub oder läßt man es in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure in Berührung, so tritt allmählich Entfärbung ein und man erhält einen farblosen, schmierigen Körper, der auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden konnte, auch nicht durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Da die Möglichkeit vorlag, daß die Unkristallisierbarkeit der Substanz durch die Unreinheit des angewendeten Phtalidins, welches auch nicht zum Kristallisieren zu bringen ist, veranlaßt wird, so wurde Phtalideïn derselben Behandlung unterworfen. Diese Substanz geht nämlich beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge in Phtalidin über, welches dann weiter reduziert wird, aber auch nur ein unkristallisierbares Reduktionsprodukt liefert. Trotz dieser schlechten physikalischen Beschaffenheit ist das Hydrophtalidin aber chemisch gut charakterisiert; es wird durch konzentrierte Schwefelsäure in ein rotes Kondensationsprodukt verwandelt, gibt mit alkalischer Permanganatlösung Phtalideïn und liefert, in Alkohol gelöst, mit Bromeisessiglösung versetzt, Kristalle von Tetrabromphtalideïn. Hierdurch ist also der Beweis geliefert, daß in der vorliegenden Substanz die Konstitution des Phtalidins im wesentlichen noch erhalten ist.

Treibt man indessen die Reduktion durch Behandeln mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung weiter, so findet ein Übergang in die Phtaleïngruppe statt, indem sich Phtalol bildet. Das endliche Reduktionsprodukt des Phtaleïns und Phtalideïns ist also identisch. Zur Darstellung

des Phtalols aus Phtalideïn trägt man Natriumamalgam in die kochende essigsaure Lösung der letzteren Substanz ein. Bei dieser Behandlung wird die farblose Lösung erst gelbgrün und fluoresciert stark, um sich schließlich wieder zu entfärben. Aus der nahezu neutralisierten Masse extrahiert Äther eine schmierige Substanz, aus der nach eintägigem Stehen Phtalol auskristallisiert, mit allen Eigenschaften des aus dem Phtaleïn dargestellten.

7. Das Phtalideïn des Phenols, ein Dioxyphenyloxanthranol.

Phtalidin geht unter allen Umständen sowohl für sich allein als auch bei Gegenwart von Säuren und Alkalien durch Oxydation in Phtalideïn über. Am einfachsten läßt sich dieses im kleinen in der Weise zeigen, daß man etwas Phtalin mit konzentrierter Schwefelsäure übergießt und irgend eine oxydierende Substanz, z. B. Braunstein, hinzufügt. Die hierdurch intensiv grün gewordene Flüssigkeit wird mit Wasser versetzt, mit Äther geschüttelt und der nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Rückstand in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei sofort die prachtvolle, blauviolette Farbe der Schwefelsäurelösung des Phtalideïns auftritt. Läßt man frisch bereitetes Phtalidin an der Luft liegen, so beobachtet man nach ganz kurzer Zeit das Auftreten der violetten Farbe bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure. Die Umwandlung bleibt aber immer nur sehr unvollkommen. In alkalischer Lösung wird das Phtalidin mit Leichtigkeit durch übermangansaures Kali, mangansaures Kali und rotes Blutlaugensalz in Phtalideïn übergeführt. Bemerkenswert ist die Oxydation des Phtalidins bei Gegenwart von Ammoniak. Übergießt man dasselbe im frisch gefällten Zustande mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so färbt sich die Masse nach längerem Stehen an der Luft rot. Man findet darin neben Phtalideïn eine rote Substanz, welche sich in Natronlauge mit derselben Farbe löst und Seide rosa färbt. Noch reichlicher scheint sich dieser Körper beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von Phtalidin mit essigsaurem Kupfer zu bilden. Ein Stickstoffderivat ist derselbe indessen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht, da sich auch bei der Oxydation in Natronlauge ein roter Körper von denselben Eigenschaften, wenn auch in ganz geringen Mengen, bildet.

Zur Darstellung des Phtalideïns eignet sich am besten die Oxydation mit mangansaurem Kali, welches dasselbe nicht wie das übermangansaure Kali weiter zersetzt. Man löst das aus 20 Tln. Phtalin frisch bereitete Phtalidin in verdünnter Natronlauge und setzt eine Lösung von mangansaurem Kali hinzu, welche durch Zusatz von einer hinreichenden Menge Alkohol zu einer alkalischen Lösung von 24 Tln. übermangansaurem Kali zu bereiten ist. Nach halbstündigem Stehen wird das überschüssige mangansaure Kali durch einige Tropfen Alkohol zerstört und die nun rotgelb gewordene Flüssigkeit von dem aus-

geschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert. Aus dem Filtrate fällt verdünnte Schwefelsäure einen gelblichweißen, kristallinischen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen in Eisessig gelöst und nach Zusatz von Tierkohle eine halbe Stunde gekocht wird. Sollte der Niederschlag nicht ganz kristallinisch sein, so empfiehlt es sich, denselben noch einmal mit mangansaurem Kali zu behandeln.

Aus dem Filtrat kristallisiert das Phtalideïn in bräunlichen Kristallen, die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen ebenfalls eine beträchtliche Ausbeute. Zur vollständigen Reinigung löst man die Substanz in 5 Tln. Alkohol, kocht einige Zeit mit Tierkohle und setzt dann zu dem heißen Filtrat Wasser hinzu, bis das Phtalideïn sich in farblosen Blättchen auszuscheiden beginnt. 20 g Phtalin lieferten nach dieser Methode 8 g reines Phtalideïn.

Die bei 140° C getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,270 g gaben 0,7458 CO_2 und 0,1096 H_2O.
II. 0,1915 „ „ 0,5308 CO_2 „ 0,0771 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{14}O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	75,47	75,33	75,56
H	4,40	4,48	4,43

Das Phtalideïn schmilzt bei 212° C, fällt bei Zusatz von Säuren zu der alkalischen Lösung in weißen, amorphen Flocken, welche beim Stehen kristallinisch werden. Aus Alkohol kristallisiert es in Blättchen, aus Eisessig in kleinen, tafelförmigen Kristallen, welche Herr Professor Groth die Güte gehabt hat, zu messen. Seine Mitteilung lautet:

Phtalideïn. Kristallsystem monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0{,}464:1:0{,}498,\ \beta = 69^1/_2{}^0.$$

Dünne, tafelförmige, hellgelbe Kriställchen mit den Flächen

$a = \infty P\infty = (100)$ vorherrschend
$b = \infty P \infty = (010)$
$p = \infty P = (110)$
$q = P\infty = (011)$.

Nur angenäherte Messungen möglich;

(Normalenwinkel) $a:q = 71^1/_2{}^0$
$a:p = 23^1/_2{}^0$
$b:q = 65^0$.

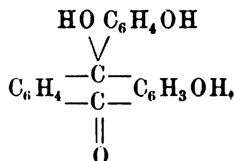
Spaltbar nach $c = oP = (001)$ deutlich.

Das Phtalideïn unterscheidet sich also wesentlich in der Kristallform von Phtaleïn, welches triklinisch kristallisiert. Das Phtalideïn ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton sehr leicht löslich, schwerer löslich in Eisessig und Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren ist in optischer

Beziehung dem des Phtaleïns gerade entgegengesetzt, in derselben Weise, wie dies beim Rosanilin und der Rosolsäure der Fall ist. Das Phtalein löst sich in Alkalien violett, in konzentrierter Schwefelsäure rötlichgelb, das Phtalideïn in Alkalien schwach gelblich, in konzentrierter Schwefelsäure intensiv violett. Die violette Lösung des Phtalideïns in konzentrierter Schwefelsäure zeigt, durch den Spektralapparat betrachtet, eins der schönsten Absorptionsspektren: drei scharf abgegrenzte breite, tief schwarze Streifen in gleicher Entfernung voneinander in der Mitte des Spektrums. Die geringsten Spuren der Substanz können auf diese Weise entdeckt werden auch bei Gegenwart von anderen Substanzen, welche die Farbe der Lösung in Rot oder eine andere Nuance überführen. Das Spektrum der alkalischen Phtaleïnlösung ist bei weitem nicht so schön, indem es nur einen schwarzen, nicht scharf begrenzten Streifen zwischen Grün und Gelb zeigt. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Phtalideïn in der Kälte übrigens nicht. Wasser fällt aus der Lösung die Substanz unverändert; beim Erhitzen geht die Farbe unter Bildung von Sulfosäuren in schmutzig Violett über, bei noch höherer Temperatur wird die Lösung schmutzig rotbraun unter Bildung von Oxyanthrachinon und Phtalsäure. Gegen Oxydationsmittel ist das Phtalideïn sehr beständig; durch Natronlauge und Zinkstaub wird es dagegen sehr leicht reduziert und in Phtalidin übergeführt. Gegen Basen verhält sich das Phtalideïn ähnlich wie das Phtalidin. Es löst sich in Alkalien, in Ammoniak, in Baryt und Kalkwasser. Das Natronsalz gibt mit salpetersaurem Silber einen amorphen, hellgelben Niederschlag, der beim Kochen unter teilweiser Reduktion des Silbers kristallinisch wird, mit Bleizucker einen weißen, aus dem Bleisalz bestehenden Niederschlag; Kupfersulfat fällt einen weißen Niederschlag, der aber nichts anderes als unverbundene Substanz ist, da er von Äther aufgenommen wird.

Beim Schmelzen mit Kali verhält das Phtalideïn sich ebenso wie das Phtaleïn, indem es Dioxybenzophenon liefert. Phtalideïn löst sich in einer Chlorkalklösung im ersten Augenblicke mit schön roter Farbe, die sofort in Gelb übergeht. Die Lösung der einzelnen Kristalle erfolgt langsam; durch Essigsäure wird ein gelber Niederschlag gefällt, der in Schwefelsäure sich mit einer eigentümlich gelbroten, in Alkalien mit gelber Farbe löst.

Die Entstehung und das äußerst charakteristische Verhalten des Phtalideïns gegen Schwefelsäure machen es unzweifelhaft, daß dieser Körper dem Phenyloxanthranol entspricht und also ein Dioxyphenyloxanthranol ist:



d. h. ein Oxyanthrachinon, in welchem die eine Affinität eines der beiden Brücken-C-Atome durch einen Phenolrest gesättigt wird, während die zweite mit einem Hydroxyl verbunden ist. Der sehr nahe liegende Gedanke, die Richtigkeit dieser Formel durch Wegoxydation dieses Phenolrestes und Überführung des Phtalideïns in Oxyanthrachinon zu beweisen, gelang leider nicht, da schwache Oxydationsmittel auf dasselbe gar nicht wirken, während es durch starke völlig zerstört wird. Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird es zwar in Oxyanthrachinon übergeführt, indessen kann hieraus nichts gefolgert werden, da ja das Phtaleïn des Phenols ebenso wie ein Gemisch von Phenol und Phtalsäure sich in gleicher Weise verhalten.

Übrigens ist ein solcher direkter Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Formel kaum nötig, da jedenfalls das Phtalideïn dieselbe Konstitution besitzt wie das Phenyloxanthranol, und dieses nach seiner Entstehung einerseits aus dem Phenylanthranol und andererseits aus dem Phenylanthracen wohl kaum in anderer Weise aufgefaßt werden könnte.

Die Formel des Phtalideïns enthält drei Hydroxyle und man könnte demnach erwarten, daß bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein dreifacher Äther entstände. Bedenkt man aber, daß das dem Phenyloxanthranol eigentümliche Hydroxyl nur sehr schwierig ätherifiziert wird, so kann es nicht auffallen, daß das Phtalideïn nur einen zweifachen Äther gibt. Etwas ähnliches gilt von der Einwirkung des Chlorphosphors, bei welcher auch nur die Ersetzung der Phenolhydroxyle durch Chlor beobachtet wurde, während doch das Phenyloxanthranol selbst von diesem Reagens angegriffen wird. Bei dieser Gelegenheit mag darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Einführung von Chlor in diese Körpergruppe den Charakter der einzelnen Individuen viel mehr verändert als die von Hydroxyl, und zwar im entgegengesetzten Sinne, indem die hydroxylhaltigen Derivate reaktionsfähiger, die chlorhaltigen dagegen viel träger sind als die Muttersubstanzen.

8. Diacetylphenolphtalideïn.

Man erhält diese Verbindung durch einstündiges Kochen von Phtalideïn mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid. Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen, welche Herr Professor Groth die Güte gehabt hat zu messen.

Diacetylphenolphtalideïn. Kristallsystem monosymmetrisch.

$$a:b:c = 2{,}7852:1:1{,}4403,\ \beta = 77^{0}\,2'.$$

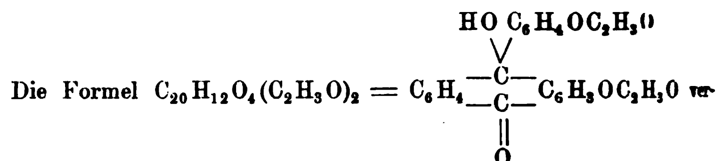
Kleine, blaßgelblich gefärbte Prismen, gebildet von $a = \infty P \infty = (100)$ und $p = \infty P = (110)$: am Ende vorherrschend $c = oP = (001)$, schmal und nur approximativ meßbar $x = +P\infty = (\bar{1}01)$:

		Beobachtet	Berechnet
Normalenwinkel:	$p:p$ a. d. Seite:	*40° 28′	—
	$p:a$	69 50	69° 56′
	$a:c$	*77 2	—
	$p:c$	93 54	94 27
	$c:x$	*29 0	—

Spaltbar nach $\infty P \infty = (010)$ und $oP = (001)$ ziemlich deutlich. Optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene.

Diese Verbindung hat ebenfalls mit dem isomeren Acetylphtaleïn, welches in tetragonalen Pyramiden kristallisiert, keine Ähnlichkeit in kristallographischer Beziehung. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1531 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,400 CO_2 und 0,0641 H_2O.
II. 0,1792 „ „ „ „ „ 0,4681 „ „ 0,0733 .
III. 0,1725 „ bei 80° getrocknet, gaben 0,4516 CO_2 und 0,0694 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$ =  verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C	71,64	71,25	71,28	71,39
H	4,48	4,65	4,54	4,46

Das Diacetylphtalideïn schmilzt bei 109° C, ist in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich. Beim Kochen mit Kali gibt es wieder Phtalideïn und zeigt ebenso mit konzentrierter Schwefelsäure die Phtalideïnreaktion.

9. Tetrabromphenolphtalideïn.

Dieses Substitutionsprodukt läßt sich sowohl durch direktes Bromieren des Phtalideïns als auch durch Oxydation des Tetrabromphtalidins erhalten. Auf beiden Wegen erhält man denselben Körper. Zur Darstellung nach der ersteren Methode löst man 1 Tl. Phtalideïn in der fünffachen Menge Alkohol, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und trägt langsam 2 Tle. Brom ein. Die Substanz scheidet sich sofort in kleinen undurchsichtigen Kristallen aus, die durch Umkristallisieren aus verdünnter alkoholischer Lösung etwas größer erhalten werden können. Die Ausbeute ist bei weiterer Verarbeitung der Mutterlauge quantitativ. Die Oxydation des gebromten Phtalidins kann genau in derselben Weise ausgeführt werden, wie die des ungebromten, und es eignet sich diese Methode am besten zur Darstellung des Körpers. 2 Tle. Tetrabromphtalidin werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit einer

3,5 g Permanganat dargestellten Lösung von mangansaurem Kali versetzt. Nach 1/2 stündigem Stehen wird das überschüssige mangansaure Kali durch Alkohol zerstört und das gelbe Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Durch Umkristallisieren des Niederschlages aus Alkohol erhält man die Substanz rein, und zwar ist die Ausbeute nahezu quantitativ, wenn man kristallisiertes Tetrabromphtalidin genommen hat. Für gewöhnlich ist dieses nicht nötig; man braucht nur das gebromte Phtalin in konzentrierter Schwefelsäure zu lösen, die Lösung mit Wasser zu fällen und den Niederschlag in der beschriebenen Weise zu oxydieren, um sehr gute Resultate zu erhalten, da das gebromte Phtalideïn sich viel leichter darstellen läßt als das ungebromte.

Die Zusammensetzung der Substanz ist, wie aus der Analyse der Acetylverbindung hervorgeht, $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. Der Schmelzpunkt des gebromten Phtalideïns liegt über 280° C und konnte nicht genau bestimmt werden. Es ist in heißem Alkohol ziemlich schwer, aber doch viel leichter löslich als das isomere gebromte Phtaleïn, und verhält sich auch gegen die anderen Lösungsmittel ähnlich; im frisch gefällten Zustande wird es von Äther leicht aufgenommen. In Alkalien ist der Körper mit schwach gelblicher Farbe löslich, die Lösung gibt mit Bleiacetat und Silbernitrat einen hellgelben Niederschlag; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe und zeigt darin ein weniger schönes Absorptionsspektrum als die ungebromte Substanz. In verdünnter Lösung erblickt man einen dicken Streifen im Rot, in etwas konzentrierterer zwei weitere Streifen, den einen an der Grenze von Blau und Grün, den anderen an Stelle des Gelb, welches ganz absorbiert wird.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erleidet er dieselbe Zersetzung wie das Tetrabromphtaleïn. Die blaue Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erhitzen auf 140° C erst mißfarbig, dann rotbraun, während sich an der über der Flüssigkeit befindlichen Gefäßwand ein leichter, wahrscheinlich aus Bromphenol bestehender Anflug von farblosen Nadeln bildet. Nach 3 bis 4 Stunden wurde die Flüssigkeit mit Wasser gefällt und der rotbraune Niederschlag unter Anwendung von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert. Der so erhaltene, bei 120° C getrocknete Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt 214°, während das Dibromoxyanthrachinon aus Tetrabromphtaleïn bei 208° C schmilzt. Als jedoch die Acetylverbindung dargestellt wurde, ergab sich dafür der Schmelzpunkt 189 bis 190°, in Übereinstimmung mit dem Verhalten der entsprechenden, aus dem Phtaleïn dargestellten Verbindung. Mit Kali geschmolzen, gibt dieses Dibromoxyanthrachinon einen in Alkalien sich violett lösenden Körper, der aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Reduzierende Mittel führen das Tetrabromphtalideïn leicht in Tetrabromphtalidin über, unter anderen auch alkoholisches Kali.

10. Diacetyltetrabromphenolphtalideïn.

Bei einstündigem Kochen des gebromten Phtalideïns mit der zwei- bis dreifachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht diese Verbindung, welche beim Erkalten der Flüssigkeit sich sofort in körnigen Kristallen abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man sie in farblosen Nadeln, welche, bei 120° C getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigen:

0,1704 g gaben 0,2513 CO_2 und 0,0324 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$ verlangt:

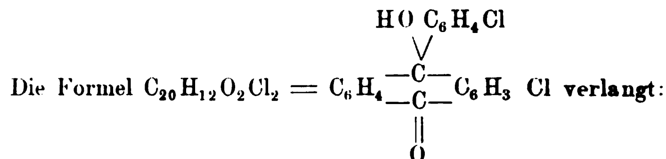
	Berechnet	Gefunden
C	40,11	40,21
H	1,95	2,11

Der Körper schmilzt bei 182 bis 183°, ist in Alkohol schwer, in heißem Eisessig, Aceton und Äther leichter, in Benzol und Chloroform leicht löslich. In Kali ist er unlöslich und wird beim Kochen damit nicht merklich zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe, die bald in Blau übergeht.

11. Phenolphtalideïnchlorid, ein Dichlorphenyloxanthranol.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man das Phtalideïn mit der fünffachen Menge Phosphorpentachlorid auf 120 bis 125°, bis die Salzsäureentwickelung aufhört. Nach dem Auskochen der Masse mit Wasser und verdünnter Natronlauge wird die sorgfältig gewaschene Masse aus Alkohol umkristallisiert, woraus sich das Chlorid in seideglänzenden asbestähnlichen Nadeln ausscheidet. Bei den verschiedensten Abänderungen der Versuchsbedingungen wurden nie mehr als 50 Proz. der berechneten Ausbeute erhalten. Der Verlust entsteht durch Bildung von phosphorhaltigen Verbindungen, die in verdünnter Natronlauge leicht löslich und durch Säuren als ölige, nicht kristallisierbare Körper fällbar sind. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1682 g gaben 0,4157 CO_2 und 0,0547 H_2O.



Die Formel $C_{20}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_4{<}\ldots{>}C_6H_3\,Cl$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	67,69	67,41
H	3,38	3,60
Cl	20,00	19,99

Das Chlorid schmilzt bei 156° C, also bei derselben Temperatur wie das isomere Phtaleïnphenolchlorid, ist leicht löslich in Benzol, Chloro-

form und Schwefelkohlenstoff; in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln in der Wärme ebenfalls leicht löslich. Der Körper ist sehr beständig, wird, mit Kali gekocht, nicht verändert und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, welche beim Erwärmen in Violett übergeht und ein ähnliches Spektrum zeigt wie das Phtalideïn. Das Chlorid hat hierbei keine Veränderung erfahren, da es durch Wasserzusatz aus der violetten Lösung als farbloser, kristallinischer Niederschlag gefällt wird, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt des Phtalideïnchlorids zeigt.

Beim weiteren Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Lösung braunrot und es entsteht eine Substanz, welche sich wie ein gechlortes Anthrachinon verhält. Mit Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, wird es nicht verändert.

12. Verbindungen des Phtalideïns mit Phenolen.

Bringt man zu der violetten Lösung des Phtalideïns in konzentrierter Schwefelsäure irgend ein Phenol hinzu, so geht die Farbe in Blutrot über und Wasser fällt aus der Lösung rote, amorphe Niederschläge. Die Verbindung mit Phenol ist ein ziegelrotes, amorphes Pulver, welches bis jetzt nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. In Alkalien ist es mit intensiv violetter Farbe löslich und wird durch Säuren als gelbroter Niederschlag wieder gefällt. Der Körper besitzt hiernach Ähnlichkeit mit der Rosolsäure. Zur Reinigung wurde die Substanz in Eisessig gelöst, durch Wasser gefällt und zuerst bei gelinder Temperatur, dann bei 120° bis zum Aufhören der Gewichtsabnahme getrocknet. Die so erhaltene dunkel gelbrote Masse wurde aber nicht analysiert, weil sie Schwefel enthielt. Der Körper ist in Alkohol mit rotgelber Farbe sehr leicht löslich, zerfließt in Holzgeist und Aceton, ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in frisch gefälltem Zustande leicht löslich in Äther. Ligroin fällt aus der alkoholischen Lösung ein Öl, welches aus einer konzentrierten Lösung der Substanz besteht. In alkoholischer oder Eisessiglösung mit Brom behandelt, gibt der Körper ein kristallisierendes Substitutionsprodukt, welches sich in Alkalien mit blauer Farbe löst. Zur Reinigung wurde es zuerst aus Eisessig, dann aus Benzol umkristallisiert, konnte aber wegen geringer Ausbeute nicht untersucht werden.

Die intensiv blaue Lösung von Tetrabromphtalideïn in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Phenol hell rotgelb und gibt dann mit Wasser einen rotbraunen Niederschlag, der sich in Alkalien mit schön violettblauer Farbe löst, aber nicht rein erhalten werden konnte. Auch das Chlorid des Phtalideïns zeigt dieselbe Reaktion, woraus sich ergibt, daß die Hydroxylgruppen der Phenole im Phtalideïn bei der Verbindung mit Phenol nicht beteiligt sind.

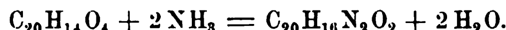
Benzol wirkt auf die Schwefelsäurelösung des Phtalideïns nicht ein,

wohl aber auf die des Chlorids. Bringt man Benzol zu der violetten Lösung des Phtalideïnchlorids in konzentrierter Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit gelb und Wasser fällt das entstandene Produkt als weißen Niederschlag.

Die Konstitution dieser Verbindungen wird durch die augenblicklich in Ausführung begriffene Untersuchung der im zweiten Kapitel besprochenen Kondensationsprodukte des Phenyloxanthranols aufgeklärt werden.

Kapitel VI. **Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn und seine Derivate,** von J. B. Burkhardt[1]).

Da die Rosolsäure durch Erhitzen mit Ammoniak in Rosanilin übergeht, sollte man erwarten, daß auch das Phenolphtaleïn unter diesen Bedingungen ein rosanilinähnliches Derivat liefern würde. Dem ist aber nicht so; das Phtaleïn wird zwar in ein amidartiges Derivat übergeführt, dieses ist aber weder eine Base, noch zeigt es unter irgend welchen Umständen Farbenerscheinungen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



$$C_{20}H_{14}O_4 + 2\,NH_3 = C_{20}H_{16}N_2O_2 + 2\,H_2O.$$

1. Diimidophenolphtaleïn.

Erhitzt man das Phtaleïn mit der zehnfachen Menge wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 160 bis 170° C, so geht die violette Farbe der Flüssigkeit in Gelb über, ohne daß sich etwas ausscheidet. Auf Zusatz einer Säure bildet sich ein gelblicher, amorpher Niederschlag der neuen Substanz, welcher zur Verjagung des als Nebenprodukt gebildeten Phenols mit Wasser gekocht wurde. Nach dem Trocknen wurde dieselbe in alkoholischer Lösung eine Stunde mit Tierkohle gekocht, worauf sie sich nach dem Filtrieren und Einengen der Flüssigkeit in kleinen, spitzen, gesonderten Nadeln ausscheidet. Zur vollständigen Reinigung wurde der aus Alkohol umkristallisierte Körper wieder in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit während des Verdampfens von Zeit zu Zeit mit Benzol versetzt. Beim Stehenlassen scheiden sich darauf wasserhelle Kristalle aus. Bei 120° getrocknet, gab die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2211 g gaben 0,6134 CO_2 und 0,1051 H_2O.
0,142 „ „ 11,2 ccm Stickstoff bei 8° C und 713,5 mm Barometerstand.

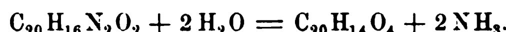
Die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	75,94	75,66
H	5,06	5,27
N	8,8	8,92

[1]) Ber. 11, 1297. Ausgeführt im Wintersemester 1876/77.

Das Diimidophtaleïn fängt bei 260° an sich rot zu färben und schmilzt bei 265 bis 266° C. beim stärkeren Erhitzen findet Verkohlung statt. In kochendem Wasser ist es etwas löslich, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig und setzt nach einiger Zeit kleine, farblose Kristalle ab. In Alkohol ist es leicht löslich und kristallisiert daraus in kleinen, spitzen Nadeln; ebenso leicht löslich in Holzgeist, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Im gefällten, amorphen Zustande wird es von Äther leicht aufgenommen, im kristallisierten sehr schwer.

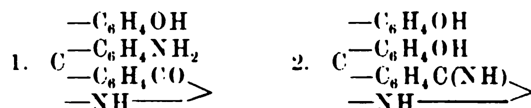
Der Körper verhält sich gegen Alkalien wie eine schwache Säure, ohne Spuren von Basizität zu zeigen; in verdünnter Kalilauge ist er fast farblos löslich und wird durch Säuren in amorphen Flocken gefällt; beim Schmelzen mit Kali findet Zersetzung statt. In verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ist er dagegen nicht leichter löslich als in reinem Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich farblos und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt; beim Erwärmen wird die Lösung rotgelb, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäuren, da Wasser jetzt nichts mehr ausfällt. Erhitzt man dagegen stärker, so wird die Farbe mehr rot und es scheidet sich auf Wasserzusatz ein gelber Niederschlag aus, der seinem Verhalten nach Oxyanthrachinon ist. Wegen der geringen zu Gebote stehenden Menge konnten damit eingehendere Versuche nicht angestellt werden. Indessen scheint die Anthrachinonsynthese in diesem Falle sehr glatt zu verlaufen. Es gelang nicht, ein Chlorid des Diimidophtaleïns darzustellen. Entweder blieb Phosphorpentachlorid ohne Einwirkung, oder es bildeten sich phosphorhaltige Verbindungen. Durch Zinkstaub und Natronlauge wird die Substanz nicht reduziert. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, oder mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf 100° entsteht ein Körper, der sich ganz wie Phtaleïn verhält. Es findet hier also eine Rückbildung der ursprünglichen Substanz nach folgender Gleichung statt:



$$C_{20}H_{16}N_2O_2 + 2\,H_2O = C_{20}H_{14}O_4 + 2\,NH_3.$$

Mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf 140° erhitzt, gibt die Diimidoverbindung ein kristallisierendes Acetylderivat.

Was die Konstitution des Diimidophenolphtaleïns betrifft, so könnte es der Bildungsgleichung nach durch Vertretung der beiden Phenolhydroxyle durch die Amidogruppe entstanden sein. Ein solcher Körper ist aber schon im III. Kapitel beschrieben, es ist das Diamidodiphenylphtalid, welches sich von der vorliegenden Substanz sofort durch seine stark basischen Eigenschaften unterscheidet. Demnach bleiben nur folgende zwei Formeln übrig:



Das Verhalten des weiter unten beschriebenen Tetrabromderivates gegen salpetrige Säure, wodurch nur Bromatome durch die Nitrogruppe ersetzt, die stickstoffhaltigen Gruppen aber nicht angegriffen werden, spricht gegen die Formel 1, so daß die Formel 2 als der wahrscheinlichste Ausdruck der Konstitution unseres Körpers übrig bleibt. Hiermit steht auch die leichte Rückbildung von Phtaleïn beim Erhitzen mit Säuren vollständig im Einklang.

2. Tetrabromdiimidophenolphtaleïn.

Von allen Gliedern der Phtaleïngruppe liefert das vierfach gebromte Phtaleïn beim Erhitzen mit Ammoniak das beste Resultat. Erhitzt man diese Substanz mit der zehnfachen Menge wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 160 bis 180° C, so findet man in der braun gewordenen Flüssigkeit große, bräunlich-gelbe Kristalle, deren Menge in der Regel 30 bis 40 Proz. des angewendeten Materials beträgt. In der Mutterlauge ist noch ein beträchtlicher Teil des Produktes enthalten, welcher auf Zusatz von Salzsäure als schmutzig-gelber, nach dem Auskochen körnig werdender Niederschlag ausfällt. Dieser Teil ist aber weniger rein und wird zweckmäßiger getrennt verarbeitet. Die erhaltenen Kristalle wurden auf dem Wasserbade getrocknet, wobei sie unter Ammoniakentwickelung zerfallen, und mehrmals unter Anwendung von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert. So wird die Substanz in farblosen, kurzen Nadeln erhalten, welche, bei 120° getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigen:

0,2310 g gaben 0,3204 CO_2 und 0,0422 H_2O.
0,349 „ „ 14,2 ccm N bei 17° C und 711 mm Barometerstand.
0,1096 „ „ mit Salpeter geschmolzen und mit Silber- und Rhodanlösung titriert, 0,0552 Br.

Die Formel $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	37,97	37,83
H	1,89	2,12
N	4,43	4,72
Br	50,63	50,36

Der Körper schmilzt über 280° C, beim stärkeren Erhitzen verkohlt er unter Abgabe brauner Dämpfe, die nach Bromphenol riechen, ist in Aceton leicht löslich, in Alkohol, Eisessig, Holzgeist schwer, in Äther sehr schwer, in Benzol fast unlöslich. In Alkalien ist er farblos löslich und wird daraus unverändert durch Säuren in Flocken gefällt, die leicht von Äther aufgenommen werden.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Kalilauge scheidet sich ein Salz in farblosen Kristallen aus, die in Wasser leicht löslich sind. Alkoholische Kalilauge zersetzt die Substanz beim Erhitzen. Gegen Säuren ist der Körper sehr beständig. Rauchende Salzsäure regeneriert selbst bei vierstündigem Erhitzen auf 260° C nicht das gebromte Phtaleïn. In

konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper ohne Zersetzung farblos löslich. Beim schwachen Erhitzen wird die Farbe rot mit einem schwachen Stich ins Rosa in dünnen Schichten. Während bei dieser Temperatur Wasser Tetrabromphtaleïn ausfällt, wird bei stärkerem Erhitzen, nachdem die Flüssigkeit gelbrot geworden, auf Wasserzusatz Dibromoxyanthrachinon in gelben Flocken ausgeschieden. Brom entfernt nicht nur den Stickstoff, sondern bewirkt auch eine vollständige Zersetzung, indem die Substanz in alkoholischer Lösung in Phtalsäure und Bromphenol zersetzt wird. Phosphorpentachlorid ist ohne Einwirkung auf diese Substanz.

3. Dinitrodibromdiimidophenolphtaleïn.

Bei der Abwesenheit einer jeden basischen Eigenschaft in den Diimidoverbindungen mußte es von vornherein unwahrscheinlich erscheinen, daß es gelingen würde, die Konstitution und speziell die Art der Bindung des Stickstoffs durch Einwirkung der salpetrigen Säure zu ermitteln. In der Tat hat es sich auch herausgestellt, daß unter diesen Bedingungen die Stickstoffbindungen ganz unverändert bleiben, während sich Nitrosubstitutionsprodukte der Phenolreste bilden. Bei dem Diimidophenolphtaleïn wurde der Vorgang nur soweit verfolgt, daß die Bildung einer kristallisierenden Substanz beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung festgestellt wurde.

Bei dem gebromten Diimidophtaleïn wurde hingegen das Produkt einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Leitet man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung dieser Substanz, so färbt sich dieselbe gelbrot und es scheiden sich gelbe Nadeln ab, deren Menge 25 bis 30 Proz. der angewendeten Substanz beträgt. Bei 120° getrocknet, gaben dieselben folgende Zahlen:

0,273 g gaben 0,4257 CO_2 und 0,0494 H_2O.
0,228 „ „ 21 ccm N bei 11° C und 708 mm Barometerstand.
0,074 „ „ nach der Volhardschen Methode 0,0208 Brom.

Die Formel $C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	42,55	42,52
H	2,1	2,01
N	9,9	10,13
Br	28,3	28,10

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, daß von den vier Bromatomen zwei durch die salpetrige Säure verdrängt worden sind, eine Erscheinung, welche nichts auffallendes hat, wenn man sich an das Verhalten des Tetrabromphenolphtaleïns und des Tetrabromfluoresceïns erinnert. Bemerkenswert ist indessen, daß in diesem Falle die Reaktion glatter verläuft als bei dem Tetrabromphenolphtaleïn.

Für sich erhitzt, wird der Körper erst rot und verkohlt dann unter Entwickelung von Oxyden des Stickstoffs. In den gebräuchlichen

Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. In Kali löst er sich mit gelbroter tingierender Farbe, beim Erkalten einer warmen konzentrierten Lösung scheidet sich das Kalisalz in roten Kristallen ab. Der Körper gibt eine Acetylverbindung und wird durch Jodwasserstoff sowie durch Zinn und Salzsäure reduziert.

In der Mutterlauge von der ersten Darstellung findet sich eine Substanz, welche in gelben Nadeln kristallisiert, bei 117 bis 118° C schmilzt, ohne Zersetzung sublimiert und wahrscheinlich ein Nitrobromphenol ist.

4 Tetraacetyltetrabromdiimidophenolphtaleïn.

Kocht man die gebromte Diimidosubstanz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, bis alles gelöst ist, so scheiden sich auf Zusatz von Alkohol und Eindampfen farblose Nadeln aus, die, bei 120° getrocknet folgende Zahlen gaben:

0,252 g gaben 0,3862 CO_2 und 0,0602 H_2O.
0,331 „ „ 12 ccm N bei 19° C und 719 mm Barometerstand.
0,1151 „ „ 0,0464 Brom.

Die Formel $C_{20}H_8Br_4N_2O_2(C_2H_3O)_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	42,00	41,78
H	2,5	2,68
N	3,5	3,94
Br	40,0	40,30

Es ergibt sich hieraus, daß nicht nur die beiden Hydroxylwasserstoffatome, sondern auch die am Stickstoff befindlichen durch Acetylgruppen ersetzt sind.

Der Körper schmilzt bei 241°, bei stärkerem Erhitzen destilliert er unzersetzt; das Destillat erstarrt zu einer glasigen Masse. Verdünnte und konzentrierte Kalilauge zersetzen den Körper nicht beim Kochen, erst beim Schmelzen findet eine Veränderung statt. Die Substanz ist in Holzgeist, Aceton, Äther, Eisessig leicht löslich, schwerer löslich in Alkohol, aus dem sie in seideglänzenden, zu Gruppen vereinigten Nadeln auskristallisiert; in Chloroform und Benzol ist sie schwer löslich. Höchst bemerkenswert ist das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Während die ursprüngliche Substanz sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos löst, so gibt das Acetylderivat damit eine schön rote Lösung, welche einen Stich ins Blaue hat und im Spektralapparat einen dicken Streifen im Grün an der Grenze des Gelb zeigt, ähnlich wie die alkalische Lösung des Phenolphtaleïns.

Beim Erwärmen der Schwefelsäurelösung wird die Farbe gelb, beim Erhitzen rotbraun.

Beim Erhitzen des Tetrabromphtaleïns mit wässerigem Äthylamin auf 150 bis 200° C wurde eine rote Lösung erhalten. Der durch Säuren aus derselben gefällte braunrote Niederschlag lieferte beim Behandeln

mit Eisessig Kristalle, deren Menge aber so gering war, daß sie nicht näher untersucht werden konnten. Das Hauptprodukt der Reaktion scheint Bromphenol gewesen zu sein.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phenolphtalin.

Phtalin wird beim Erhitzen mit wässerigem und alkoholischem Ammoniak selbst bei längerem Erhitzen auf 200° nicht angegriffen.

Gebromtes Phtalin wird bei 120° von wässerigem Ammoniak nicht angegriffen, bei 160 bis 200° C unter Bildung von Bromphenol vollständig zersetzt.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phtalidin.

Phtalidin, mit alkoholischem und wässerigem Ammoniak vier Stunden auf 140 bis 200° erhitzt, gibt eine rotbraune Lösung, die sich an der Luft vorübergehend grün färbt und mit konzentrierter Schwefelsäure die Phtalideïnreaktion zeigt. Alaun liefert damit einen grünen, rot werdenden Lack. Die Substanz wurde ihrer Unbeständigkeit wegen nicht näher untersucht.

Gebromtes Phtalidin, mit der 20fachen Menge wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 150 bis 170° erhitzt, gibt eine rotbraune Lösung, aus der Säuren einen braunroten Niederschlag abscheiden. Durch Behandlung desselben mit Tierkohle in Eisessiglösung und mehrfaches Umkristallisieren wurde daraus reines Tetrabromphtalideïn erhalten. Offenbar ist also ein Teil des Phtalidins auf Kosten des anderen oxydiert worden. Was aus dem reduzierten Teil geworden, konnte nicht ermittelt werden.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phtalideïn.

Erhitzt man Phtalideïn mit der 20fachen Menge wässerigen Ammoniaks auf 160 bis 200°, so bildet sich an der Wand der Glasröhre ein bräunlich gefärbter, zusammenhängender Überzug, der sich in Kali und in den verschiedensten Lösungsmitteln nicht löst und deshalb nicht vereinigt werden konnte. Alkoholisches Ammoniak scheint reduzierend zu wirken, da beim Erhitzen auf 120° sich unkristallisierbare Substanzen gebildet hatten, welche Ähnlichkeit mit dem Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Phtalidin zeigen.

Das Tetrabromphtalideïn ist gegen wässeriges Ammoniak sehr beständig und wird erst über 200° von ihm angegriffen. Der Röhreninhalt erscheint violett gefärbt und enthält sehr viel Bromphenol. Der Körper, welcher Veranlassung zur violetten Färbung ist, bildet sich in geringer und wechselnder Menge und konnte deshalb nicht näher untersucht werden.

Einwirkung von Ammoniak auf die Phenolverbindung des Phenolphtalideïns.

Bessere Resultate als das Phtalideïn liefert die Phenolverbindung desselben. Erhitzt man diese Substanz mit der zehnfachen Menge wässerigen Ammoniaks sechs Stunden lang auf 150 bis 160° C, so bildet sich eine reichliche Ausscheidung gelblicher, kurzer Nadeln, gemengt mit einzelnen rundlichen Körnern. Das etwa 60 Proz. der angewendeten Menge betragende Rohprodukt wurde in heißem Aceton gelöst und kristallisiert daraus nach Wasserzusatz in hellgelben, feinen Nadeln.

Alkoholisches Ammoniak wirkt ebenso. Ein Teil der Phenolverbindung, mit 10 Tln. wässerigem Ammoniak und 10 Tln. Alkohol sechs Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, liefert eine hell rotgelbe Flüssigkeit, welche beim Öffnen der Röhre vorübergehend grün wird. Nach dem Eindampfen kristallisiert daraus dasselbe Produkt in hellgelben Nadeln. Diese Methode ist sicherer als die zuerst beschriebene. Der Körper schmilzt bei 260°, ist in Alkohol, Aceton, Holzgeist leicht löslich und wird durch Wasserzusatz zu einer siedenden Lösung leicht in Kristallen erhalten; in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er sehr schwer löslich. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften: er ist ebensowenig in Salzsäure als in Wasser löslich. In Alkalien löst er sich farblos, in konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe; Wasser bewirkt in der Lösung nur einen geringen Niederschlag.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,1915 g gaben 0,5304 CO_2 und 0,0842 H_2O.
0,2886 „ „ 16 ccm N bei 15,5° C und 729,5 mm Barometerstand.

Diese Zahlen stimmen mit Ausnahme des Stickstoffs, welcher zu hoch gefunden worden ist, auf ein Phtalideïn, in welchem ein Hydroxyl durch eine Amidogruppe vertreten ist.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	75,70	75,53
H	4,73	4,85
N	4,4	6,01

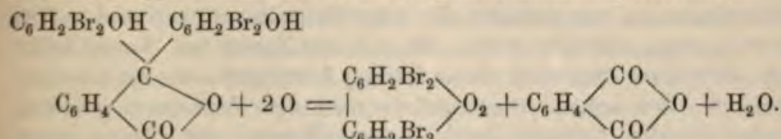
Die Substanz bedarf noch einer genaueren Untersuchung.

Kapitel VII. **Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns,** von **C. Schraube**[1]).

Das Tetrabromphtaleïn des Phenols wird in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure in eigentümlicher Weise zersetzt, indem ein chinonartiger Körper entsteht, das Bromrosochinon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon des Tetrabromdiphenyls ist.

[1]) Ber. 11, 1301. Ausgeführt im Winter 1876/77.

Es entspricht diese Substanz offenbar dem kürzlich von Kämmerer und Benziger[1]) bei der Behandlung von Phenol mit Jod in alkalischer Lösung erhaltenen Chinon des Tetrajoddiphenyls. Da sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Körpers Phtalsäure nachweisen läßt, beruht offenbar die Bildung desselben auf einer Abspaltung der Phenolreste von der Phtalsäure, indem diese Reste sich gleichzeitig zu einer Diphenylgruppe verbinden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich:



Bromrosochinon und Bromhydrorosochinon.

Versetzt man eine Lösung von Tetrabromphtaleïn in konzentrierter Schwefelsäure mit Chromsäure oder Salpetersäure, so färbt sich die Lösung ohne Erwärmen intensiv violett. Eisenchlorid und Arsensäure wirken nicht in dieser Weise.

Zur Darstellung des bei dieser Reaktion entstehenden Körpers eignet sich Salpetersäure besser als Chromsäure und man verfährt zweckmäßig folgendermaßen: 5 g amorphes Tetrabromphtaleïn werden unter Verreiben in 250 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, was in kurzer Zeit ohne Erwärmen geschehen ist. Zu dieser Flüssigkeit setzt man eine Lösung von 5 g Salpeter in 50 g Schwefelsäure auf einmal hinzu und schüttelt unter Abkühlung um; es tritt nach einigen Sekunden eine intensiv violette Färbung auf, während reichliche Mengen freien Broms sich entwickeln. Es ist zweckmäßig, die Masse 5 bis 15 Minuten ruhig stehen zu lassen, da die Ausbeute dadurch beträchtlicher wird. Wartet man aber länger, so wird die violette Farbe mißfarbig und geht schließlich in Rotbraun über. Der durch Wasser hervorgebrachte derb körnige Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, da das Hauptprodukt der Reaktion in letzterem so gut wie unlöslich ist. Um die Substanz im kristallinischen Zustande zu erhalten, kocht man sie entweder mit Aceton oder mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, wodurch die Masse, ohne sich erheblich zu lösen, fast plötzlich in Kristalle verwandelt wird. Die Ausbeute an Kristallen beträgt nach mehrfachen Versuchen 15 bis 16 Proz. des angewendeten Bromphtaleïns.

Diese Substanz ist im kristallisierten Zustande außerordentlich schön; im durchfallenden Lichte erscheint sie schön rot, im auffallenden Lichte stahlblau. Unter dem Mikroskop erkennt man an den Kristallen rhombische Flächen. Der Körper löst sich ohne Zersetzung in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe. In wässerigem

[1]) Ber. 11, 755.

Alkali, sowie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Bei längerem Kochen mit Aceton tritt zwar Lösung ein, aber dieselbe ist durch Zersetzung bedingt.

Die neue Substanz verhält sich durchaus wie ein Chinon und geht durch Reduktionsmittel, schweflige Säure oder alkoholisches Kali, in ein farbloses Hydrochinon über. Erhitzt man das Chinon mit der 25fachen Menge konzentriertem alkoholischem Kali eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so verschwinden die roten Kristalle und verwandeln sich in eine graue, amorphe Masse, die sich auf Zusatz von Wasser leicht löst. Der durch Säuren in dieser Lösung hervorgebrachte Niederschlag wird mit Äther aufgenommen und die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibenden Kristalle durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt. Der Körper wird so in schwach gelblich gefärbten Blättchen erhalten. Schweflige Säure bewirkt die Reduktion eben so glatt. Man erhitzt am besten den roten Körper mit saurem schwefligsaurem Kali, worin sich auch der kristallisierte Körper unter gleichzeitiger Reduktion auflöst. Man fällt nun mit einer Säure und verfährt wie oben angegeben weiter. Freie schweflige Säure wirkt nur langsam, sowohl auf den kristallisierten, als auch auf den amorphen roten Körper ein. Am besten gelingt es, das Hydrochinon mit diesem Reagens darzustellen, wenn man den roten Körper mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure übergießt, einige Tage stehen läßt, die alkoholische Lösung abgießt und den Rückstand von neuem mit alkoholischer schwefliger Säure behandelt, bis alles gelöst ist. Die gesammelten Flüssigkeiten geben nach dem Eindampfen das Reduktionsprodukt mit allen Eigenschaften des mittelst alkoholischem Kali erhaltenen.

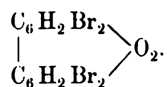
Die Substanz schmilzt beim Erhitzen bei 264° C und sublimiert bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung in farblosen, mikroskopischen Nadeln. Das Sublimat der mittelst schwefliger Säure in Alkohol dargestellten Substanz schmolz bei 256° C, das Sublimat der mit alkoholischem Kali dargestellten bei 259° C.

Durch Oxydationsmittel läßt sich die farblose Substanz wieder in die rote verwandeln. Nach folgendem Verfahren erhält man sofort schöne Kristalle der letzteren. Man löst das Reduktionsprodukt in der 60- bis 70fachen Menge heißem Eisessig auf und tropft zu der siedend heißen Lösung eine zuvor festzustellende Menge rauchender Salpetersäure und schüttelt stark. Die zuvor hellgelbe Lösung wird auf Zusatz der Salpetersäure rotgelb und scheidet sofort prachtvolle Kristalle der roten Substanz ab. Es gelingt jedoch nicht, auf einmal größere Mengen darzustellen. Schon bei Anwendung von 20 g in der Eisessiglösung ist unter übrigens gleichen Verhältnissen die Menge der ausgeschiedenen Kristalle sehr gering. Man verteilt daher am besten die Eisessiglösung in Portionen von 5 g in Reagensgläser, erhitzt zum Sieden, fügt zwei Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu und schüttelt einige Zeit.

Der reduzierte Körper ist in konzentrierter Schwefelsäure auch beim Erwärmen unlöslich und geht erst beim stärkeren Erhitzen unter Zersetzung mit brauner Farbe in Lösung. Alkalien lösen ihn dagegen farblos ohne Zersetzung. Dieses Verhalten spricht ebenfalls dafür, daß der rote Körper ein Chinon und der farblose das dazu gehörige Hydrochinon ist, da die rote Substanz in wässerigen Alkalien ganz unlöslich ist. Was die Konstitution des roten Körpers betrifft, so liegt der Gedanke nahe, daß derselbe ein Chinon des Phtaleïns sei, entstanden durch Verknüpfung der beiden Hydroxylsauerstoffe zu der Chinongruppe. Die Eigenschaften des Reduktionsproduktes beweisen indessen auf das entschiedenste, daß der Vorgang nicht so stattfindet, da dasselbe ja identisch mit dem Tetrabromphtaleïnphenol sein müßte. Betrachtet man die weiter unten angegebene Zusammensetzung der Substanz, so könnte man auf die Vermutung kommen, daß der rote Körper ein sechsfach gebromtes Chinon des Phtaleïns wäre, da die Zusammensetzung einer solchen Substanz sich durch den Bromgehalt nur wenig von den gefundenen Zahlen unterscheiden würde und die Bedingungen zur Bildung einer höher gebromten Verbindung durch das bei der Reaktion freiwerdende Brom gegeben sind.

Aber auch diese Annahme ist nicht stichhaltig, da der reduzierte Körper ein sechsfach gebromtes Phtaleïn sein müßte, womit die leichte Sublimierbarkeit der Substanz nicht übereinstimmt. Offenbar beruht daher die Bildung des roten Körpers auf einer Spaltung des Moleküls. Da sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Substanz reichliche Mengen von Phtalsäure vorfinden, so ist es am wahrscheinlichsten, daß der Körper ein Abkömmling des gebromten Phenolrestes ist. Gebromtes Chinon ist es den Eigenschaften und der Zusammensetzung desselben nach nicht. (Man erhält übrigens Tetrabromchinon, wenn man bei der Darstellung zu der Schwefelsäurelösung von vornherein Brom zusetzt.) Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß der Körper ein Chinon des Diphenyls und zwar das Tetrabromsubstitutionsprodukt desselben sein kann. Mit dieser Formel stimmt auch die Zusammensetzung, bis auf den Kohlenstoffgehalt, der etwas zu hoch gefunden worden ist, am besten überein.

Man könnte sich hiernach den Vorgang so denken, daß die durch das Oxydationsmittel abgespaltenen Phenolreste sich unter gleichzeitiger Chinonbildung aus beiden Hydroxylen zusammenlagern und so eine Verbindung von folgender Konstitution liefern:



Bei 120° getrocknet, gab der rote Körper folgende Zahlen:

I. 0,1675 g gaben 0,1865 CO_2 und 0,0170 H_2O.
0,1774 „ „ 0,2667 AgBr nach Carius.

II. 0,2734 g gaben 0,2940 CO_2 und 0,0240 H_2O.
0,1460 „ „ 0,2203 AgBr nach Carius.

	Berechnet für $C_{12}H_4Br_4O_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	28,80	30,32	29,40
H	0,80	1,13	0,98
Br	64,0	63,64	64,24

Das bei 100° getrocknete Reduktionsprodukt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2273 g des durch schweflige Säure in alkoholischer Lösung dargestellten Körpers gaben 0,2431 CO_2 und 0,0285 H_2O.
0,1485 g derselben Substanz gaben nach Carius 0,2244 AgBr.

II. 0,1983 „ der durch alkoholisches Kali reduzierten Substanz gaben 0,2129 CO_2 und 0,0263 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_6Br_4O_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	28,68	29,17	29,55
H	1,19	1,38	1,51
Br	63,74	64,24	—

Kapitel VIII. Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Phtaleïn- und Phtalideïnverbindungen, von J. B. Burkhardt[1].

1. Dioxybenzophenon.

Beim Schmelzen von Phenolphtaleïn mit Kali erhält man eine Substanz, welche in einer vorläufigen Mitteilung[2]) als Hydrat des Phtaleïns bezeichnet worden ist, aber die Zusammensetzung eines zweifach hydroxylierten Benzophenons besitzt, wie durch die folgende, vor drei Jahren ausgeführte Untersuchung festgestellt worden ist. Bekanntlich haben Städel und Gail[3]) diesen Körper aus Dioxydiphenylmethan, Caro und Graebe[4]) aus Aurin und Liebermann[5]) aus Rosanilin erhalten.

Zur Darstellung der Substanz wurden 5 g Phenolphtaleïn in wenig wässerigem Kali gelöst und nach Zusatz von 20 g festem Kali in einem Silbertiegel über freiem Feuer unter lebhaftem Umrühren in der Weise geschmolzen, daß die 3 cm hohe Flamme eines Bunsenschen Brenners den Boden des Tiegels kaum berührte. Die violette Farbe der Schmelze geht beim Erhitzen allmählich in Rot und dann in Gelb über. Die Reaktion ist beendet, wenn die Schmelze nur noch schwach rot gefärbt ist. Die Masse, welche Dioxybenzophenon und Benzoesäure enthält, wird in Wasser gelöst und mit einer Säure versetzt, worauf sich lange, farblose Nadeln abscheiden. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen werden dieselben mit Wasser so lange gekocht, bis der Geruch nach

[1]) Ber. 11, 1299. Ausgeführt im Wintersemester 1876/77. Vgl. Städel, Lieb. Ann. 194, 334. — [2]) Ber. 9, 1232. — [3]) Ber. 11, 746. — [4]) Ber. 11, 1348. — [5]) Ber. 11, 1434.

Benzoesäure verschwunden ist, und die nach dem Abkühlen der Lösung ausgeschiedene Kristallmasse mehrmals aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Aus einer heißen, konzentrierten Lösung scheidet sich die Substanz, so lange die Flüssigkeit noch ziemlich warm ist, in kleinen, tafelförmigen Kristallen aus, beim weiteren Erkalten in mehrere Centimeter langen Nadeln. Dieselben Nadeln werden aus verdünnten Lösungen und beim schnellen Abkühlen einer konzentrierten Lösung erhalten, wobei die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse erstarrt.

Beide Arten von Kristallen besitzen dieselbe Zusammensetzung und es beruht ihre Verschiedenheit nicht auf einem Unterschiede im Kristallwassergehalt, da sie beim Trocknen nicht verwittern.

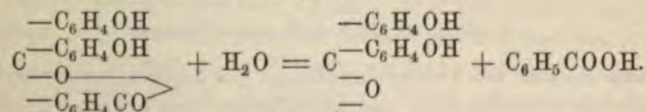
Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,251 g tafelförmige Kristalle gaben 0,6689 CO_2 und 0,1063 H_2O.
II. 0,1992 g der in Nadeln kristallisierten Substanz gaben 0,5318 CO_2 und 0,0868 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	72,89	72,68	72,80
H	4,67	4,62	4,80

Zusammensetzung und Eigenschaften der Substanz beweisen, daß dieselbe ein Dioxybenzophenon ist, hervorgegangen durch einfache Spaltung des Phenolphtaleïns in Benzoesäure und Dioxybenzophenon.

Die Reaktion verläuft ganz glatt, sowohl bei Anwendung von Kali als von Natron, in letzterem Falle nur bei etwas höherer Temperatur; sie wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:



Die Bildung des Dioxybenzophenons aus dem Phtaleïn ist insofern von Interesse, als dadurch die Bestimmung der Stellung der Phenolhydroxyle auf dieselbe Bestimmung im Dioxybenzophenon zurückgeführt wird und umgekehrt. Im Phtaleïn stehen die Hydroxyle unzweifelhaft in der Parastellung, wie daraus hervorgeht, daß Parachlorphenol und Parakresol kein Phenolphtaleïn, sondern ein Anhydrid geben, es wird daher wohl auch das daraus entstehende Dioxybenzophenon eine Paraverbindung sein.

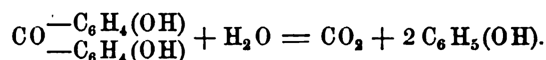
Das Dioxybenzophenon schmilzt bei 206° (bei 210° nach Gail) und destilliert bei stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung, das Destillat erstarrt zu einer kristallinischen Masse. In heißem Wasser ist der Körper leicht löslich, in kaltem dagegen schwer, leicht löslich in Holzgeist, Äther, Aceton und warmem Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien und Barytwasser löst er sich farblos,

Kohlensäure zersetzt die Barytlösung vollständig; salpetersaures Silber und Bleiessig geben mit einer alkalischen, gesättigten Lösung der Substanz weiße, amorphe Niederschläge. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braunrot; auf Wasserzusatz entsteht keine Fällung und Äther extrahiert nichts.

Die Substanz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und liefert leicht Nitroverbindungen, welche indessen nur oberflächlich untersucht worden sind. 1 Tl. Dioxybenzophenon wurde in 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einer Schwefelsäurelösung von 0,86 g Salpeter versetzt. Nach fünf Minuten fällt Wasser ein Harz aus, das beim Auswaschen körnig wird und aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisiert. Eine Stickstoffbestimmung lieferte 12,3 Proz. N, was einem Trinitroderivat, 12,03 Proz. N enthaltend, entspricht.

Die wesentlichsten Reaktionen des Dioxybenzophenons, welche geeignet sind, die Natur desselben festzustellen, sind folgende:

1. Mit Kali oder Natron bei hoher Temperatur geschmolzen, zersetzt sich der Körper in Kohlensäure und Phenol nach folgender Gleichung:



$$CO\begin{matrix}-C_6H_4(OH)\\-C_6H_4(OH)\end{matrix} + H_2O = CO_2 + 2\,C_6H_5(OH).$$

2. Mit Essigsäureanhydrid erhält man eine Diacetylverbindung.

3. Gegen Brom verhält sich die Substanz wie das Phenolphtaleïn und liefert ein Tetrabromsubstitutionsprodukt.

4. Reduktionsmittel führen 2 H hinzu und erzeugen eine Substanz deren Verhalten einem Dioxybenzhydrol entspricht.

2. Diacetyldioxybenzophenon.

Beim Kochen von Dioxybenzophenon mit Essigsäureanhydrid bildet sich diese Acetylverbindung und kristallisiert beim Erkalten der Flüssigkeit in langen, farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol umkristallisiert und bei 120° getrocknet, gab der Körper folgende Zahlen:

0,1749 g gaben 0,440 CO_2 und 0,078 H_2O.

	Berechnet für $CO\begin{matrix}-C_6H_4O-C_2H_3O\\-C_6H_4O-C_2H_3O\end{matrix}$	Gefunden
C	68,49	68,61
H	4,69	4,91

Der Körper schmilzt bei 148° C und destilliert bei stärkerem Erhitzen unverändert; das Destillat erstarrt kristallinisch. In Alkohol, Holzgeist ist er beim Erwärmen leicht, in der Kälte etwas schwerer löslich, leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält er sich wie die ursprüngliche Substanz und wird beim Kochen mit Kali in die Generatoren zerspalten.

Gail[1]) hat durch Oxydation des Dioxydiphenylmethans ein Dioxybenzophenon dargestellt, welches sich genau wie das beschriebene verhält, in dem Schmelzpunkte aber eine Differenz von 4° zeigt. Da dieselbe aber auffallenderweise bei der ursprünglichen und der Acetylsubstanz 4° C in demselben Sinne beträgt, so ist anzunehmen, daß der Grund der Differenz an einer fehlerhaften Beschaffenheit des von uns angewendeten Thermometers liegt.

	Schmelzpunkt	nach Gail
Dioxybenzophenon	206°	210°
Diacetyldioxybenzophenon	148	152

3. Tetrabromdioxybenzophenon.

5 Tle. Dioxybenzophenon, in 30 Tln. Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 6 Tln. Brom in 10 Tln. Eisessig nach und nach versetzt. Nach dem Erkalten scheiden sich körnige Kristalle aus, welche zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält hierbei den Körper entweder in langen Nadeln, kurzen Prismen oder körnigen Kristallen, je nach der Konzentration der Lösung. Bei 120° getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

0,2065 g gaben 0,2254 CO_2 und 0,0233 H_2O.
0,0955 „ „ , mit Salpeter geschmolzen, beim Titrieren 0,0576 Brom.

	Berechnet für $CO{<}^{-C_6H_2Br_2OH}_{-C_6H_2Br_2OH}$	Gefunden
C	29,43	29,73
H	1,13	1,24
Br	60,37	60,31

Der Körper schmilzt bei 213 bis 214° C und erstarrt bei 204°; er destilliert bei höherer Temperatur unzersetzt, das Destillat erstarrt zu Nadeln. Der Körper ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol, Eisessig ziemlich schwer, in Holzgeist, Aceton schwer, beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln leichter löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Der Körper löst sich in verdünnten Alkalien farblos auf und wird durch Säuren aus der Lösung unverändert gefällt. Beim Schmelzen mit Kali wird die Masse rot und liefert mit Wasser eine dunkelbraune Lösung mit schwach grüngelber Fluorescenz; Äther extrahiert nach dem Ansäuern eine phenolartige Substanz, welche Eisenchlorid grün färbt und sich ebenso verhält, wie die aus Tetrabromphtaleïn beim Schmelzen mit Kali entstehende Substanz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz gelblich und gibt dann beim Erhitzen ebenso wie die ungebromte Substanz erst eine farblose, dann eine rotbraune Lösung, während der Geruch nach Bromphenol und schwefliger Säure auftritt. In alkalischer Lösung wird die Substanz durch Zinkstaub reduziert; das Reduktionsprodukt löst sich in konzen-

[1]) Ber. **11**, 746.

trierter Schwefelsäure gelbrot und wird durch Wasser in gelben Flocken gefällt.

In der gebromten Substanz sind die beiden Hydroxyle der ursprünglichen Verbindung noch leicht nachweisbar, wie sich aus der Analyse des Barytsalzes und der Acetylverbindung ergibt. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Substanz mit Chlorbaryum, so scheidet sich ein kristallinisches Barytsalz ab, welches bei der Analyse folgenden Barytgehalt zeigt:

0,1626 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben 0,0563 $BaSO_4$.

	Berechnet für $CO{-C_6H_2Br_2O \atop -C_6H_2Br_2O}Ba$	Gefunden
Ba	20,60	20,35

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt der Körper eine in langen Nadeln kristallisierende Acetylverbindung (gefunden 33,7 C und 1,7 H, während 33,2 C und 1,6 H berechnet ist).

Tetrabromphenolphtaleïn liefert, mit Kali geschmolzen, kein Tetrabromdioxybenzophenon, sondern eine phenolartige Substanz, welche Eisenchlorid grün färbt.

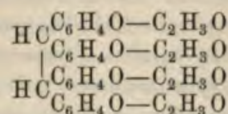
4. Dioxybenzhydrol[1]).

Dioxybenzophenon wird durch Natronlauge und Zinkstaub nicht reduziert, wohl aber durch Natriumamalgam. Läßt man dasselbe in wässeriger Lösung mehrere Tage lang stehen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren einen rötlichen, harzartigen Körper abscheidet. Diese Substanz, welche der Natur der Reaktion nach wohl nichts anderes als Dioxybenzhydrol sein kann, ist außerordentlich leicht veränderlich und verwandelt sich wahrscheinlich unter Wasserabgabe in die rote Substanz, welche den durch Säuren erhaltenen Niederschlag färbt. Je verdünnter das Fällungsmittel und je niedriger die Temperatur ist, desto heller ist der Niederschlag gefärbt, woraus wohl hervorgeht, daß die ursprüngliche Substanz farblos ist. Konzentrierte Salzsäure färbt den Niederschlag dunkelrot, auf Zusatz von Wasser erhält man das Kondensationsprodukt als rote, harzige Masse, welche sich in Kalilauge mit dunkel blauvioletter Farbe löst. Da weder das ursprüngliche Produkt noch das mit konzentrierter Salzsäure behandelte, auch nicht nach dem Behandeln mit Essigsäureanhydrid kristallisiert erhalten werden konnte, so wurde gleich das Kondensationsprodukt in siedender, alkalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt und der durch Säuren aus der entfärbten Flüssigkeit erhaltene farblose, harzige Niederschlag mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das Produkt kristallisierte aus der alkoholischen Lösung in hantelförmigen Kristallaggregaten, welche, im Vakuum getrocknet, folgende Zahlen gaben:

0,1280 g gaben 0,3367 CO_2 und 0,0599 H_2O.

[1]) Vgl. auch Caro und Graebe, Ber. 11, 1349.

Die einfachste Annahme in bezug auf die Natur der Verbindung ist, daß sich 2 Mol. Dioxybenzhydrol unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser zu einem vier Phenol enthaltenden Äthylen kondensierten, und daß dieser Körper bei der Reduktion mit Natronlauge und Zinkstaub in ein Tetraphenoläthan übergeht, welches endlich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid vier Acetylgruppen aufzunehmen imstande ist. Da bei der Unfähigkeit der drei ersten Glieder dieser Reihe, zu kristallisieren, eine genauere Untersuchung nicht möglich war, kann diese Ansicht nicht mit Sicherheit begründet werden und besitzt nur einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit durch die Übereinstimmung der Analyse des Endproduktes mit den von der Theorie geforderten Zahlen. Die Formel:



verlangt nämlich:

	Berechnet	Gefunden
C	72,08	71,71
H	5,33	5,20

Für sich erhitzt, verkohlt diese Acetylverbindung unter Ausstoßung von nach Phenol riechenden Dämpfen. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit dunkelroter Farbe löslich und zeigt darin im Absorptionsspektrum einen dicken Streifen an der Grenze von Blau und Grün, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braunrot. Beim Kochen mit Kali wird sie zerlegt. In heißem Alkohol ist sie leicht löslich, in kaltem ziemlich löslich; in Benzol leicht, in Äther schwer, in Wasser und Ligroin unlöslich.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolphtalin.

Das Phtalin ist gegen schmelzendes Kali viel beständiger und wird erst bei hoher Temperatur in komplizierterer Weise zersetzt. Die Schmelze färbt sich erst gelb, scheidet ein Harz aus und dieses löst sich wieder auf, während die Farbe in Blutrot übergeht; zuletzt tritt Schäumen ein. In diesem Stadium enthält die Schmelze noch unverändertes Phtalin. Bei noch stärkerem Erhitzen wird die Masse braunrot; auf Zusatz einer Säure scheidet sich eine schmierige Substanz aus, die sich in Alkalien mit braungrüner Fluorescenz löst, während Äther aus der Lauge verschiedene phenolartige Körper extrahiert.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phtalidin.

Die gelbrote Farbe der Masse wird beim Erhitzen dunkelrot, indem sich ein Kalisalz abscheidet, das sich bei weiterem Erhitzen wieder auflöst. Bei stärkerem Erhitzen tritt Aufschäumen ein, die Farbe wird

heller und bei noch höherer Temperatur scheiden sich ölige Tropfen ab; die Masse enthält jetzt Dioxybenzophenon, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 206° C zeigt.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolphtalideïn.

Beim Erhitzen des Phtalideïns mit Kali scheidet sich ein Öl ab, welches bald erstarrt; die Schmelze wird dann grünlich, hierauf gelb, färbt sich unter Gasentwickelung heller und fängt endlich an, eine braune Färbung anzunehmen. Durch Ansäuern der wässerigen Lösung und Extrahieren mit Äther gelang es, Dioxybenzophenon mit dem Schmelzpunkt 205 bis 206° darzustellen.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, daß Phtalidin und Phtalideïn beim Schmelzen mit Kali Dioxybenzophenon liefern, aber besonders letzteres erst bei höherer Temperatur als das Phtaleïn, daß dagegen Phtalin kein Dioxybenzophenon gibt, vermutlich, weil es erst bei einer Temperatur angegriffen wird, wo auch das Dioxybenzophenon nicht mehr bestehen kann.

Kapitel IX. Bildung von Oxyanthrachinon beim Erhitzen von Phenolphtaleïn mit konzentrierter Schwefelsäure.

Bei der Beschreibung des Phenolphtaleïns ist schon angegeben, daß dieser Körper, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, zunächst eine Sulfosäure bildet, welche bei stärkerem Erhitzen in Phtalsäureanhydrid und Phenolsulfosäuren zerfällt. Die bei höherer Temperatur stattfindende Bildung von Oxyanthrachinon stimmt daher ganz mit dem Vorgange überein, der beim Erhitzen von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure stattfindet und schon ausführlich beschrieben worden ist[1]). An dieser Stelle soll daher nur die Einwirkung heißer Schwefelsäure auf Tetrabromphenolphtaleïn geschildert werden.

1. Dibromoxyanthrachinon aus Tetrabromphenolphtaleïn.

Das Tetrabromphtaleïn zeigt die erwähnte Spaltung beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in überraschend glatter Weise, wohl wegen der Beständigkeit des in demselben enthaltenen Dibromphenols. Zur Darstellung erhitzt man eine Lösung von fein zerriebenem Tetrabromphtaleïn in der 20fachen Menge Schwefelsäure sechs bis acht Stunden auf 145 bis 150° C. Ein Steigen der Temperatur auf 160 bis 170° scheint keinen wesentlichen Nachteil zu bringen; bei höherer Temperatur treten aber anderweitige Zersetzungen ein, und erhitzt man gar längere Zeit zum Sieden, so bewirkt Wasser keinen Niederschlag mehr, wohl infolge der Bildung von Sulfosäuren. Nachdem die Masse sechs

[1]) Baeyer und Caro, Ber. 7, 968.

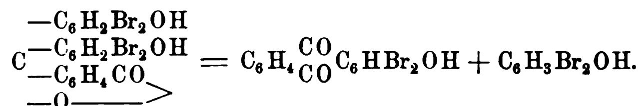
bis acht Stunden auf die oben erwähnte Temperatur erhitzt war, wird sie mit Wasser versetzt, wodurch ein grauer, etwas über 50 Proz. des angewendeten Bromphtaleïns betragender Niederschlag gefällt wird.

Das gewaschene und am besten auf Gipsplatten getrocknete Rohprodukt wird bei aufrechtem Kühler mit der 80 fachen Menge absolutem Alkohol so lange gekocht, bis nichts mehr gelöst wird. Die von dem geringen Rückstand abfiltrierte Flüssigkeit wurde noch ein bis zwei Stunden mit Tierkohle gekocht. Die abfiltrierte Lösung scheidet nach dem Erkalten feine, rötlichgelbe Nadeln aus. Durch nochmaliges Auskochen der Tierkohle und Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere Mengen. Die Ausbeute an kristallisierter Substanz beträgt 70 Proz. der berechneten Menge. Zur Analyse wurden die Kristalle noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wodurch sie in Form feiner, gelblicher Nadeln erhalten wurden. Diese gaben, bei 100° C ohne Gewichtsabnahme getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1815 g gaben 0,2940 CO_2 und 0,0266 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_6Br_2O_3$	Gefunden
C	43,98	44,17
H	1,57	1,62

Der Körper ist also Dibromoxyanthrachinon und hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



$$C\begin{cases}-C_6H_2Br_2OH\\-C_6H_2Br_2OH\\-C_6H_4CO\\-O\text{———}\end{cases} = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6HBr_2OH + C_6H_3Br_2OH.$$

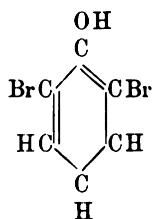
Der Körper schmilzt bei 207 bis 208°, ist in Alkohol ziemlich schwer löslich mit rötlichgelber Farbe ohne Fluorescenz, löst sich in Alkalien mit hell rotbrauner Farbe. Die neutrale, ammoniakalische Lösung gibt mit Alaunlösung einen hellgelben Niederschlag, mit Barytwasser und Chlorbaryum braunrote Niederschläge. Die heiße, alkoholische Lösung färbt sich, mit Barytwasser versetzt, rotbraun, ohne einen Niederschlag zu geben, gesteht aber beim Erkalten gallertartig. In siedendem Barytwasser ist der Körper sehr wenig löslich. Erhitzt man Dibromoxyanthrachinon in kleinen Mengen vorsichtig in einem Reagensrohr, so kann man es ohne Zersetzung als ölige Flüssigkeit vor der Flamme hertreiben; bei schnellem Erhitzen tritt starker Bromgeruch auf und es sublimieren leichte, gelbe Flocken, während der größte Teil verkohlt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man die Acetylverbindung, welche sich bei Zusatz von Alkohol zu der noch Essigsäureanhydrid enthaltenden Flüssigkeit in goldgelben Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 189 bis 190°. Die Substanz sublimiert unzersetzt bei vorsichtigem Erhitzen und wird von wässerigem Kali sehr schwer, von alkoholischem leicht zersetzt.

Das als Nebenprodukt sich bildende Dibromphenol erhält man am leichtesten durch Kochen von Tetrabromphtaleïn mit der zehnfachen

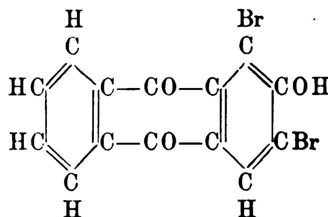
Menge konzentrierter Schwefelsäure. Das aus Schwefelsäure, Dibromphenol und etwas Dibromoxyanthrachinon bestehende Destillat wird mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wird das Oxyanthrachinon mit Bleiessig entfernt, worauf das Dibromphenol beim Verdunsten in Blättchen zurückbleibt, die durch Destillation gereinigt werden können. Das so gewonnene Dibromphenol schmilzt bei 55 bis 56° und ist also verschieden von dem bekannten 1, 2, 4-Dibromphenol [(OH) = 1], welches bei 40° schmilzt. Beim Schmelzen dieses Körpers mit Kali entsteht ein Phenol, welches Eisenchlorid grün färbt.

Zur Bestimmung der Stellung der Bromatome im Tetrabromphtaleïn. im Dibromoxyanthrachinon und im Dibromphenol hat man folgende Anhaltspunkte.

Fraude[1]) hat gefunden, daß bei der Bromierung des Orthokresolphtaleïns nicht ein Tetra-, sondern ein Dibromderivat entsteht. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß im Orthokresolphtaleïn das Methyl an der Stelle steht, wo im Tetrabromphenolphtaleïn das zweite Bromatom in den Phenolrest eintritt. Da nun nach Fraudes Untersuchung das vom Phtaleïn sich ableitende Brommethyloxyanthrachinon in der Kalischmelze Methylalizarin liefert, so muß das Brom im Brommethyloxyanthrachinon neben dem Hydroxyl stehen, woraus folgt, daß im Tetrabromphenolphtaleïn die beiden Bromatome in jedem Phenolrest dem Hydroxyl benachbart sein müssen. Das diesen Verbindungen zugrunde liegende Dibromphenol hat daher folgende Konstitution:



und das Dibromoxyanthrachinon:



Letzteres ist also ein Substitutionsprodukt des gelben Oxyanthrachinons.

[1]) Ber. 12, 237.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Dibromoxyanthrachinon.

Bei dieser Reaktion konnte man in erster Linie die Bildung eines Bromdioxyanthrachinons und in zweiter die eines Trioxyanthrachinons erwarten; anstatt dessen wird aber ungebromtes Alizarin gebildet.

Man verfährt am besten so, daß man Dibromoxyanthrachinon in möglichst wenig verdünntem Alkali löst, die zehnfache Menge einer 50proz. Natronlauge zusetzt und zwei bis drei Stunden im Silbertiegel auf 200° erhitzt. Man erhält so eine dunkelviolette Schmelze, aus der nach dem Lösen in Wasser Säuren einen braunen, flockigen Niederschlag fällen, dessen Menge 50 Proz. des angewendeten Materials beträgt. Zur Reinigung ist das Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig nicht zweckmäßig, dagegen führt das Behandeln mit Essigsäureanhydrid leicht zum Ziel.

Kocht man das Rohprodukt damit und versetzt die dunkelbraune Flüssigkeit mit Alkohol, so scheiden sich nach einigem Stehen dunkelbraune, kristallinische Massen ab, welche durch Umkristallisieren aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle und nochmaliges Umkristallisieren aus Aceton in rein gelbe Nadeln verwandelt wurden. Die bei 120° getrocknete bromfreie Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1256 g gaben 0,3064 CO_2 und 0,0424 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_6O_2(C_2H_3O)_2$	Gefunden
C	66,66	66,53
H	3,67	3,74

Die so erhaltene Substanz ist also ein Diacetylderivat eines Dioxyanthrachinons und zwar identisch mit dem Diacetylalizarin. Zur Vergleichung des Schmelzpunktes dieser Substanz mit der aus Alizarin gewonnenen wurden beide zuerst aus Eisessig und dann aus Aceton mehrmals umkristallisiert und der Schmelzpunkt zu gleicher Zeit bestimmt. Der Schmelzpunkt des aus Dibromoxyanthrachinon gewonnenen Körpers war 184°, des aus Alizarin bereiteten 183°. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert der Körper vollständig; es findet dabei aber eine teilweise Spaltung statt, da das Sublimat sich in kalter, verdünnter Lauge, allerdings nur zum geringen Teil, mit violetter Farbe löst, während die ursprüngliche Acetylverbindung erst beim Kochen davon angegriffen wird. Das aus der Acetylverbindung dargestellte Alizarin verhält sich wie das gewöhnliche.

136. Über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen.

Dritte Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. 202, 153 [1880].)

Das Orthokresolphtaleïn und seine Derivate,

von Georg Fraude.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um die Geschichte der Phtaleïne durch die Untersuchung der Verbindungen der Phtalsäure mit dem nächst höheren Homologen des Phenols, dem Orthokresol, zu vervollständigen und dadurch einige Fragen bezüglich der Stellungsverhältnisse zu beantworten, welche die Untersuchung des Phenolphtaleïns unerledigt gelassen hatte. Man wird aus dem Folgenden sehen, daß diese Erwartung nicht getäuscht wurde, indem die Vergleichung des Orthokresolphtaleïns mit dem entsprechenden Anthrachinonabkömmling zu recht interessanten Ergebnissen geführt hat.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung des Kresols diente ein aus der Weilerschen Fabrik stammendes Orthotoluidin, das nochmals nach der Bindschedlerschen [1]) Methode gereinigt wurde. Das Orthotoluidin wurde nach dem Grießschen Verfahren in das entsprechende Phenol übergeführt. Es wurde in salzsaurer Lösung in Portionen von 60 bis 70 g Toluidin gearbeitet. Das Kresol scheidet sich auch ohne Erwärmen nach ein- bis zweitägigem Stehen ab. Die vom Kresol getrennten Flüssigkeiten werden mit Äther ausgeschüttelt, das zuerst abgeschiedene Kresol zu dem Ätherextrakt gegeben und nach dem Abdestillieren des Äthers durch mehrmalige Destillation gereinigt. Ein Trocknen der Ätherlösung ist bei größeren Quantitäten nicht notwendig.

Es wurde so ein schwach gelblich gefärbtes Produkt erhalten, das sehr bald zu einer Kristallmasse erstarrte vom Schmelzpunkt 31° und vom Siedepunkt 184 bis 185°. Die daraus dargestellte Benzoylverbindung ist, wie Kekulé [2]) angegeben, flüssig.

Aus $3^1/_2$ kg Rohmaterial wurden ungefähr 1300 g reines Orthokresol erhalten.

Bei der Darstellung des Kresolphtaleïns wurde anfänglich Schwefelsäure angewandt. Es erwies sich jedoch als vorteilhafter, als Kondensationsmittel nicht Schwefelsäure, sondern Zinntetrachlorid zu verwenden: 2 Tle. Kresol, 3 Tle. Phtalsäureanhydrid und 2 Tle. Zinntetrachlorid werden im Rundkolben 8 bis 10 Stunden auf 120 bis 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die feste cantharidenschimmernde Schmelze zerrieben und durch überhitzten Wasserdampf möglichst von unzer-

---

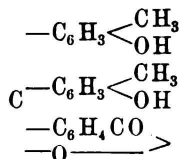
[1]) Ber. 6, 448. — [2]) Ber. 7, 1006.

setztem Kresol befreit, alsdann in ziemlich konzentrierter Natronlauge gelöst und ohne zu filtrieren in verdünnte Salzsäure gegossen. Durch Kolieren und Auspressen erhält man ein Rohphtaleïn, das nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst wird. Man filtriert alsdann von dem Ungelösten, welches einer näheren Untersuchung bis jetzt nicht unterzogen ist und wahrscheinlich aus anhydridartigen Produkten besteht, ab. Aus dem Filtrat wird durch Eingießen in verdünnte Salzsäure das Phtaleïn als amorpher, fleischfarbener Niederschlag erhalten, der nach dem Filtrieren und Auswaschen in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht wird. Die hellgelbe, alkoholische Lösung läßt man durch einen zur Spitze ausgezogenen Trichter in sehr viel Wasser fließen. Man verwendet am besten große Schalen und hält die Spitze des Trichters unter Wasser, unter gleichzeitigem fortwährendem Umrühren. Aus der milchigen Flüssigkeit setzt sich nach mehrtägigem Stehen ein reines Phtaleïn in Kristallkrusten am Boden der Gefäße ab. Ein durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bereitetes Präparat war schwach fleischrot gefärbt und ergab, bei 125 bis 130° getrocknet, folgende Zahlen:

I. 0,2413 g Substanz gaben 0,6742 CO_2 und 0,1155 H_2O.
II. 0,2628 „ „ „ 0,7337 „ „ 0,1270 „

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
C_{22}	264	76,30	76,20	76,14
H_{18}	18	5,20	5,31	5,33
O_4	64	—	—	—
	346			

Dem Körper kommt mithin die Formel $C_{22}H_{18}O_4$ und die Konstitution:



zu.

Der Schmelzpunkt des Orthokresolphtaleïns liegt bei 213 bis 214° (unkorrigiert). Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzol; von heißem Wasser wird es etwas gelöst. In den ätzenden Alkalien löst es sich ähnlich dem Phenolphtaleïn mit violetter Farbe, doch hat die Farbe einen mehr bläulichen Stich und ist lichtbeständiger; ein großer Überschuß von Alkali entfärbt.

In alkoholischem Ammoniak löst es sich mit schwach gelblicher Farbe. Aus der orangeroten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fällt Wasser unverändertes Phtaleïn.

Die verdünnte alkalische Lösung des Kresolphtaleïns zeigt ein breites Absorptionsband, im Rot beginnend bis Violett; es läßt sich vom

Phenolphtaleïn spektroskopisch unterscheiden, da bei letzterem die Absorption in einer Lösung gleicher Intensität erst nach der Linie *D* beginnt.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ein breites Band, im Grün beginnend bis Violett. Maximum der Absorption im Grün.

Erwärmt man die Lösung in viel Schwefelsäure längere Zeit auf 160°, so geht die Farbe allmählich in Rotbraun und endlich in ein Dunkelolivengrün über, unter Bildung eines Anthrachinonderivates. Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen mit konzentriertem wässerigem Ammoniak auf 160° bildet sich ein stickstoffhaltiger Körper, der aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure gefällt wird und sich in Natronlauge farblos löst.

Derivate des Orthokresolphtaleïns.

Diacetylorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$. — Kocht man das Phtaleïn einige Stunden mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid, so erhält man die Acetylverbindung. Man verdünnt mit 5 bis 6 Vol. Alkohol und gießt in dünnem Strahl in Wasser. Die Verbindung scheidet sich als blendend weiße, amorphe Masse aus, die durch Filtration getrennt und gut ausgewaschen wird. Zur weiteren Reinigung verreibt man mit sehr verdünntem Ammoniak. Man löst nochmals in Alkohol und verfährt, wie oben angegeben. Das Acetylphtaleïn wird längere Zeit im Vakuum getrocknet. Alle Versuche, ein kristallisiertes Produkt zu erhalten, waren nutzlos. Der Körper löst sich leicht in Weingeist, Äther, Aceton. Beim Verdunsten der Acetonlösung bleibt ein durchsichtiger, klarer Sirup, der nach wochenlangem Stehen unter Wasser zu einer weißen, festen, körnigen Masse erstarrt.

Ein mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefälltes Präparat, längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Analyse Zahlen, welche unzweifelhaft für ein Diacetylphtaleïn sprechen.

I. 0,2087 g Substanz gaben 0,5523 CO_2 und 0,0940 H_2O.
II. 0,2301 „ „ „ 0,6100 „ „ 0,1806 „

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
C_{26}	312	72,55	72,12	72,30
H_{22}	22	5,11	5,00	5,24
O_6	96	—	—	—
	430			

Ein Monoacetylprodukt würde 74,23 Proz. C und 5,15 Proz. H verlangen.

Das Acetylphtaleïn schmilzt schon bei 73 bis 75°; durch Natronlauge wird es beim Kochen verseift.

Phtaleïn, mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr vier bis fünf Stunden auf 150° erhitzt, ergab ein dem obigen völlig gleiches Präparat.

Dibenzoylorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4(C_7H_5O)_2$. — Man erhält dasselbe durch mehrstündiges Kochen des Phtaleïns mit überschüssigem Benzoylchlorid. Man gießt die Flüssigkeit in Wasser, kocht das sich ausscheidende feste Produkt mehrmals mit Wasser aus und läßt alsdann 24 Stunden mit verdünnter Natriumcarbonatlösung stehen. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man in Benzol und kocht einige Zeit mit Tierkohle. Beim langsamen Verdunsten des Benzols an der Luft erhält man die Benzoylverbindung in glänzenden prismatischen Kristallen, die aber beim Trocknen das als Kristallwasser fungierende Benzol verlieren und verwittern. Der Schmelzpunkt liegt bei 195 bis 196°. Nach dem Trocknen bei 120° wurden bei der Verbrennung folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1942 g Substanz gaben 0,5560 CO_2 und 0,0856 H_2O.
II. 0,2308 „ „ „ 0,6588 „ „ 0,1030 „

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
C_{36}	432	77,97	78,08	77,84
H_{26}	26	4,69	4,89	4,95
O_6	96	—	—	—
	554			

Einwirkung von Brom auf das Orthokresolphtaleïn.

Bei der Bromierung des Phtaleïns erhält man je nach der Menge des angewandten Broms im wesentlichen zwei Körper, von denen der eine sich in allen seinen Eigenschaften als ein wahres Substitutionsprodukt des Phtaleïns zeigt, während der andere einer anderen Klasse von Verbindungen angehört.

Dibromorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}Br_2O_4$. — Man löst 1 Tl. Phtaleïn in 10 Tln. Alkohol und tröpfelt allmählich 1 Tl. Brom hinzu. Nach einigen Tagen wird der sich ausscheidende Kristallbrei in Wasser verteilt und durch mehrstündiges Einleiten von Wasserdampf von überschüssigem Brom und geringen Mengen des als sekundäres Zersetzungsprodukt auftretenden Bromkresols befreit. Man löst in Alkohol und reinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren. Der in Alkohol schwerlöslichste Teil ist Dibromphtaleïn. Ein durch sechsmaliges Umkristallisieren gereinigtes Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,2290 g Substanz gaben 0,4373 CO_2 und 0,0703 H_2O.
II. 0,2219 „ „ „ 0,1670 AgBr.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
C_{22}	264	52,37	52,08	—
H_{16}	16	3,17	3,40	—
Br_2	160	31,78	—	32,02
O_4	64	—	—	—
	504			

Wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, nimmt durch fortgesetzte Kristallisation der Kohlenstoffgehalt zu, der Bromgehalt ab.

Es verlangen:

	C	Br
Monobromphtaleïn	62,1	18,8
Tribromphtaleïn	45,3	41,1
Tetrabromphtaleïn	39,7	48,3

Gefunden wurden:

Kristallisation	C	H	Br
I.	50,49	3,34	34,58
II.	50,81	3,48	34,54
III.	51,06	3,34	33,57
IV.	51,09	3,32	33,52

Das Dibromphtaleïn schmilzt bei 255°; es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe; die Lösung in starker überschüssiger Lauge wird bald entfärbt. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit rosaroter Farbe gelöst. Eine konzentriertere Lösung in Schwefelsäure zeigt ein totales Absorptionsband von der *D*-Linie an bis ins Violett, bei einer schwächeren Lösung bis Blau; in alkalischer Lösung ein Band von Mitte Rot bis Ende Grün. Ein Tropfen konzentrierter Salpetersäure bewirkt in der Schwefelsäurelösung eine bedeutende charakteristische Änderung der Farbe, die zuletzt in ein Dunkelpurpurrot übergeht. Erwärmt man das Dibromphtaleïn mit überschüssiger Schwefelsäure einige Zeit auf 150°, so geht die Farbe in Gelb über unter Bildung eines Oxyanthrachinons. Das in Natronlauge gelöste Bromphtaleïn wird beim Kochen mit Zinkstaub reduziert; das gebildete Bromphtalin gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die Phtalidinreaktion.

Einen vom Bromphtaleïn völlig verschiedenen Körper erhält man, wie anfangs erwähnt, wenn man einen großen Überschuß von Brom auf Phtaleïn wirken läßt. Zu 1 Tl. in 10 Tln. Alkohol gelöstem Phtaleïn wird allmählich ein Gemenge von 6 Tln. Brom und 6 Tln. Eisessig gebracht. Man läßt einige Tage stehen und prüft, ob sich die ausgeschiedenen Kristalle farblos in verdünnter Lauge lösen; andernfalls gibt man noch etwas von der Brommischung hinzu. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird darauf abfiltriert, ausgesaugt und mit Äther gewaschen. In der Mutterlauge finden sich beträchtliche Mengen von Bromkresol, welche durch überhitzten Wasserdampf isoliert werden können. Die fast weiße, kristallinische Masse wird in heißem Alkohol gelöst und mit heißem Wasser verdünnt. Beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende, zu Büscheln vereinigte Kristalle aus.

Die Analyse eines bei 120° getrockneten Präparats ergab folgende Zahlen, welche einem Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{11}BrO_4$ entsprechen.

I. 0,2001 g Substanz gaben 0,3933 CO_2 und 0,0650 H_2O.
II. 0,2032 „ „ „ 0,4003 „ „ 0,0665 „

III. 0,2429 g Substanz gaben 0,1348 AgBr.
IV. 0,2680 „ „ „ 0,1510 „

	Berechnet für $C_{15}H_{11}BrO_4$		Gefunden I	II	III	IV
C	180	53,73	53,60	53,70	—	—
H	11	3,28	3,60	3,63	—	—
Br	80	23,88	—	—	23,61	23,96
O	64	—	—	—	—	—
	335					

A. Baeyer hat in der ersten Abhandlung[1]) nachgewiesen, daß durch Einwirkung von schmelzendem Natriumhydrat auf Fluoresceïn aus demselben ein Molekül Resorcin nach dem anderen abgespalten werden kann.

Es unterliegt demnach wohl kaum einem Zweifel, daß in diesem Falle durch das Brom eine ganz ähnliche Spaltung bewirkt wird, wie durch das schmelzende Alkali. Der Körper wäre demnach als ein einfach gebromtes Monoorthokresolphtaleïn anzusprechen. Alle Reaktionen bestätigen dies. Schmilzt man den Körper mit Resorcin oder Pyrogallol zusammen, so erhält man Verbindungen, die sich in Natronlauge mit dunkelroter Farbe lösen, durch Zinkstaub in der Wärme reduziert werden und die Phtalidinreaktion geben; es liegen hier zweifellos die gemischten Phtaleïne vor.

Der Schmelzpunkt liegt bei 228°. Die Substanz ist löslich in Alkohol, schwerer löslich in Äther. Von verdünnten Laugen wird sie völlig farblos gelöst. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besitzt eine rein gelbe Farbe und zeigt ein Absorptionsband von Mitte Grün bis Violett. Beim Erwärmen auf 150° bildet sich ein Anthrachinonderivat, die Farbe geht in ein gesättigtes Dunkelgelb über. Der Übergang erfolgt bedeutend leichter als beim Dibromphtaleïn. Ein Tropfen konzentrierter Salpetersäure, zur Schwefelsäurelösung gebracht, macht die Farbe nur heller. Zur weiteren Bestätigung der Konstitution wurde das Barytsalz dargestellt und die Wirkung des Phosphorpentachlorids studiert.

Das Barytsalz erhält man, wenn man den Körper in überschüssigem Barytwasser löst und den Baryt mit Kohlensäure ausfällt. Beim Verdampfen des Filtrats erhält man kleine, gelb gefärbte Kristalle, die, durch Umkristallisieren gereinigt und bei 115° getrocknet, folgende Zahlen gaben.

0,2690 g Substanz gaben 0,1326 $BaSO_4$.

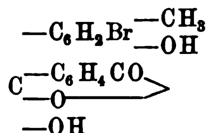
Die Formel $C_{15}H_9BaBrO_4$

	Verlangt	Gefunden
Ba	29,15	28,98

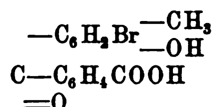
Der Körper ist demnach eine zweibasische Säure. Was seine Konstitution betrifft, so ist die einfachste Annahme, daß er ein gebromtes

[1]) Lieb. Ann. **183**, 23.

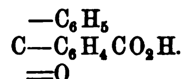
Kresolphtaleïn vorstellt, in welchem ein Kresolrest durch OH ersetzt wurde. Man kommt dann zu folgender Formel:



welche durch eine geringfügige Umlagerung in:



übergeht. Das ganze Verhalten spricht nämlich dafür, daß der Körper nichts anderes ist als ein Substitutionsprodukt der Orthobenzoylbenzoësäure:



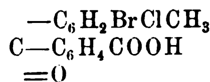
Die Leichtigkeit der Bildung eines Anthrachoninderivates stimmt hiermit vollständig überein.

Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids wird sowohl das Hydroxyl der Carboxylgruppe wie das des Phenols durch Chlor ersetzt. Die Einwirkung des Phosphorchlorids beginnt schon bei 70°. Es wurden 3 g des Monophtaleïns mit 5 g Phosphorpentachlorid verrieben und 2 Stunden auf 120° erhitzt. Man überschüttet alsdann mit wasserfreiem Äther und gießt die Ätherlösung in Wasser. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, welches unter Wasser zu einem festen weißen Körper erstarrt. Das Öl, welches das Säurechlorid ist, konnte in reinem Zustande nicht erhalten werden; es löst sich unter Kohlensäureentwickelung in Natriumcarbonat; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Der beim Stehen mit Wasser sich bildende Körper verschmiert sich mit den meisten Lösungsmitteln. Er kristallisiert jedoch aus Essigsäure bei langsamem Verdunsten bei einer Temperatur von 60 bis 70° in kleinen, weißen, undurchsichtigen Kristallen. Die Verbrennung der bei 115° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0,2315 g Substanz gaben 0,4258 CO_2 und 0,0629 H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3BrCl$	Gefunden
C	50,91	50,16
H	2,82	3,01

Der Körper ist demnach das Brommonokresolphtaleïnchlorid:



Er löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigsäure und schmilzt bei 208 bis 210°.

Dinitroorthokresolphtaleïn.

Löst man Phtaleïn in der 80- bis 100fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und gibt dann tropfenweise konzentrierte Salpetersäure hinzu, so geht die dunkel orangerote Farbe plötzlich in Gelb über. Man gießt alsdann in viel Wasser; es scheiden sich gelbe Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und mehrmaligem Umkristallisieren kleine, rein gelb gefärbte, gut ausgebildete Kristalle geben. Eine Stickstoffbestimmung des bei 105° getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

0,1965 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 19° und 724 mm Barometerstand (bei 16°) = 0,013 626 g N.

Ein Dinitrophtaleïn verlangt 6,4 Proz., gefunden wurden 6,9 Proz.

Das Dinitrophtaleïn schmilzt bei 240°; in Natronlauge löst es sich mit rotbrauner Farbe. Kocht man das Dinitrophtaleïn einige Zeit mit Natriumsulfhydrat, so wird es reduziert, die Flüssigkeit nimmt eine tief indigblaue Farbe an; neutralisiert man mit Salzsäure und verdampft zur Trockne, so läßt sich das salzsaure Amidophtaleïn mit Alkohol extrahieren.

Das Dinitrophtaleïn kann auch in der Lösung in Eisessig reduziert werden, wenn man mit Zinkstaub kocht. Die Untersuchung des Amidophtaleïns wurde nicht fortgeführt.

Methyloxyanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_3$.

2 Tle. Kresol, 3 Tle. Phtalsäureanhydrid und 100 Tle. konzentrierte Schwefelsäure werden sehr allmählich auf 160° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Gewöhnlich wurden zu dieser Operation zwei Tage gebraucht. Die tief dunkel gefärbte Lösung wird in Wasser gegossen und die sich ausscheidenden Flocken abfiltriert. Das Filtrat wird mit Äther geschüttelt; wegen der eigentümlichen, emulsionsähnlichen Beschaffenheit, welche die unteren Ätherschichten annehmen, ist die Trennung mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Flocken werden mit Äther ausgekocht und aus den vereinten Ätherextrakten nach dem Abdestillieren des Äthers ein mit Phtalsäure verunreinigtes Rohprodukt erhalten. Dasselbe wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Nach längerem Stehen werden die sich ausscheidenden gelben Flocken abfiltriert und die Reinigung mit Natronlauge wiederholt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ein reines Produkt. Ein sehr schönes Präparat erhält man aus letzterem durch Sublimation. Es wurde so verfahren, daß der Boden eines kleinen, weiten Becherglases mit der Substanz bedeckt wurde; dann wurde ein mit niedrigen Füßen versehener Glasdreifuß eingesetzt, auf dem eine die

Wände berührende Filtrierpapierscheibe ruhte. Am oberen Rande des Glases befand sich eine gleiche mit einem Trichter bedeckte Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine Glasröhre durch die Filterscheiben hindurch bis fast zum Boden des Gefäßes geführt, auf dem Sandbade das Glas stark und rasch mit einem Dreibrenner erhitzt und während des Erhitzens ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Das Methyloxyanthrachinon findet sich in goldgelben Blättchen, die je nach der Temperatur ein helleres oder dunkleres Gelb von fettigem Glanz zeigen, zwischen der ersten und zweiten Scheibe und im Inneren der Trichterwandung. Bei nicht genügend gereinigten Präparaten treten bei der Sublimation die charakteristischen Nadeln des Phtalsäureanhydrids auf und es können selbst sehr kleine Mengen dabei erkannt werden. Der Körper verbrennt sehr gut im offenen Rohr. Es wurden bei der Analyse folgende Werte erhalten, die mit der Formel des Methyloxyanthrachinons $C_{15}H_{10}O_3$ übereinstimmen.

I. 0,1401 g Substanz gaben 0,3880 CO_2 und 0,0581 H_2O.
II. 0,1513 „ „ „ 0,4189 „ „ 0,0587 „

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	75,63	75,53	75,57
H	4,20	4,60	4,31

Der Schmelzpunkt läßt sich nicht genau bestimmen. In der Kapillare fängt bei 182° die Substanz an zu erweichen, doch erst bei einer Temperatur von 260 bis 262° wird sie völlig flüssig unter teilweiser Zersetzung.

Das Methyloxyanthrachinon löst sich mit dunkel rotbrauner Farbe in ätzenden Alkalien und in Baryt- und Kalkwasser, ohne damit Lacke zu geben. Es ist also dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon zu vergleichen. Das spektroskopische Verhalten in der Schwefelsäure- und in der Alkalilösung zeigt keine bemerkenswerten Unterschiede vom gewöhnlichen Oxyanthrachinon. Der Körper löst sich leicht in Äther, Alkohol, Eisessig.

Man kann nun auch das Methyloxyanthrachinon aus dem Kresolphtaleïn darstellen. Es wurden angewendet 2 Tle. Phtaleïn, 1 Tl. Phtalsäureanhydrid und 100 Tle. konzentrierte Schwefelsäure und im übrigen wie oben verfahren. Die Ausbeute ist jedoch in beiden Fällen nichts weniger als die theoretische.

Brommethyloxyanthrachinon, $C_{15}H_9BrO_3$.

4 Tle. Dibromkresolphtaleïn, 1 Tl. Phtalsäureanhydrid, 200 Tle. Schwefelsäure werden 5 bis 6 Stunden auf 150° erhitzt. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und im übrigen verfahren, wie es bei der Darstellung des Methyloxyanthrachinons angegeben. Man erhält so kleine, gelbe Kristallnadeln, die bei 205° schmelzen. Der Körper zeigt

in seinem Verhalten zu Lösungsmitteln die größten Ähnlichkeiten mit dem nicht gebromten Oxyanthrachinon. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2073 g gaben 0,1216 AgBr.
II. 0,2132 „ „ 0,1248 AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_9BrO_3$	Gefunden I	Gefunden II
Br	25,23	24,95	24,90

Methylalizarin, $C_{15}H_{10}O_4$.

Erhitzt man das Methyloxyanthrachinon mit ganz konzentrierter Kalilauge, so wird die Flüssigkeit violett, eine totale Umwandlung erfolgt jedoch erst bei einer Temperatur von circa 200° bei längerer Einwirkung. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, durch Salzsäure fällt ein unreines Alizarin in rostfarbenen Flocken aus, welche abfiltriert und mit Äther extrahiert werden. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man aus diesem Alizarin durch Sublimation einen reinen Körper in glänzenden, dunkel orangegelben Nadeln bis zu 1 cm Länge. Mit fast noch größerer Leichtigkeit bildet sich das Methylalizarin aus dem Monobrommethyloxyanthrachinon; auch die Flocken, welche von Äther bei der Darstellung des Oxyanthrachinons und Bromoxyanthrachinons nicht gelöst werden, geben beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Das Methylalizarin gab bei der Verbrennung folgende Werte, entsprechend der Formel $C_{15}H_{10}O_4$.

0,0680 g Substanz gaben 0,1756 CO_2 und 0,0239 H_2O.

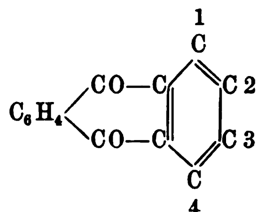
	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$	Gefunden
C	70,87	70,42
H	3,90	3,90

Der Schmelzpunkt liegt bei 250 bis 252°; die Bestimmung desselben ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da der Körper, wenn man wie gewöhnlich operiert, vorher sublimiert. Herr Otto Fischer, der zuerst Methylalizarin darstellte [1]), hatte die Freundlichkeit, die Beobachtungen mit mir gemeinschaftlich anzustellen; die Schwefelsäure wurde wie das Thermometer erst auf circa 240° vorgewärmt, ehe die Kapillare eingeführt wurde. Das Methylalizarin zeigt alle schon von O. Fischer beschriebenen Eigenschaften und kann als damit identisch angesehen werden. Die Synthese des Methylalizarins aus dem Methyloxyanthrachinon einerseits und dem Monobrommethyloxyanthrachinon andererseits erlaubt nun bestimmte Schlüsse zu ziehen über die Stellung der einzelnen Gruppen in dem einen Ring der Anthrachinonderivate, in zweiter Linie über das Phtaleïn selbst.

Bezeichnet man die Stellungen in dem einen Benzolring des Anthrachinons folgendermaßen:

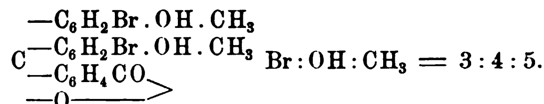
---

[1]) Ber. 8, 676.

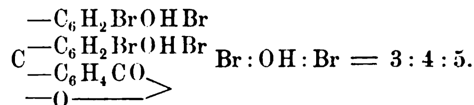


so ist nach Baeyer im gelben Oxyanthrachinon die Stelle 2, im Alizarin 1 und 2 besetzt. Da das Methyloxyanthrachinon sich ganz wie der erstere Körper verhält und beim Schmelzen ein Methylalizarin liefert, so muß es $OH:CH_3 = 2:3$ und das Methylalizarin $OH:OH:CH_3 = 1:2:3$ konstituiert sein. Da das Monobrommethyloxyanthrachinon ferner sehr leicht in der Kalischmelze Alizarin liefert, so ist es aller Wahrscheinlichkeit nach folgendermaßen zusammengesetzt: $Br:OH:CH_3 = 1:2:3$.

Hieraus geht hervor, daß im gebromten Orthokresolphtaleïn diese drei Gruppen ebenfalls benachbarte Stellungen einnehmen. Nimmt man nun an, daß im Orthokresolphtaleïn die Hydroxylgruppe ebenso wie im Phenolphtaleïn die Parastellung gegenüber der Anheftungsstelle einnimmt und bezeichnet die letztere mit 1, so ist die Formel des Monobromorthokresolphtaleïns folgende:



Endlich erlauben diese Verhältnisse auch einen Schluß auf die Konstitution des Tetrabromphenolphtaleïns zu ziehen. Da das Phtaleïn des Phenols für jedes Phenol 2 Brom, das des Kresols aber nur 1 Brom aufnimmt, so ist wahrscheinlich, daß das Methyl gerade an der Stelle steht, wo im Phenolphtaleïn das zweite Bromatom eintritt. Dadurch erhält man folgende Formel für das Tetrabromphenolphtaleïn:



Phtalin des Orthokresols, $C_{22}H_{20}O_4$.

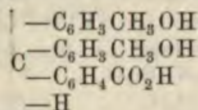
Kocht man eine stark alkalische Lösung des Phtaleïns einige Stunden mit Zinkstaub, so wird das Phtaleïn reduziert. Die Entfärbung der violetten Lösung tritt schon sehr bald ein, man erhält aber durch das längere Kochen ein beständigeres Präparat. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit gießt man in verdünnte Salzsäure. Das ausgeschiedene Phtalin wird in heißem Alkohol gelöst und abfiltriert. Die alkoholische

Lösung wird nun in viel Wasser gegossen. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich der größte Teil des Phtalins in weißen Flocken ab, die nach der Filtration wiederum in wenig heißem Alkohol gelöst werden. Man gibt zu der in einer konischen Kochflasche befindlichen warmen Lösung ein gleiches Volumen heißen Wassers und verkorkt. Beim Erkalten scheidet sich das Phtalin in Kristallbüscheln ab, die aus konzentrisch gruppierten kleinen Nadeln bestehen. Dampft man die Flüssigkeit, aus der sich das Phtalin flockig abgeschieden, ein, so scheidet sich der gelöst gebliebene Teil in Schleiern an der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit ab. Die Analyse eines bei 105° getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

I. 0,1318 g Substanz gaben 0,3637 CO_2 und 0,0735 H_2O.
II. 0,2250 „ „ „ 0,6105 „ „ 0,1230 „

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$	Gefunden I	Gefunden II
C	75,86	75,26	75,21
H	5,74	6,19	6,01

Der Kohlenstoffgehalt ist also 0,6 Proz. niedriger gefunden worden, als die Formel $C_{22}H_{20}O_4$ verlangt, indessen kann dies doch keinen Zweifel in bezug auf die Richtigkeit derselben erwecken, da es auch beim Phtalin des Phenols sehr schwer war, stimmende Zahlen zu erhalten und das Verhalten beider Substanzen vollständig entsprechend ist. Die Konstitution des Phtalins wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Das Phtalin schmilzt bei 217 bis 218° C, bei längerem Liegen an der Luft wird es zu Phtaleïn reoxydiert. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rotgelber Farbe unter Bildung von Phtalidin, ein Tropfen konzentrierte Salpetersäure verursacht eine bemerkenswerte Veränderung der Farbe; dieselbe geht in ein tiefes Dunkelgrün über.

Diacetylorthokresolphtalin, $C_{22}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$.

Kocht man Phtalin mit geringem Überschuß von Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden, so erhält man eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die, mit wenig Alkohol verdünnt, in Wasser gegossen wird. Man extrahiert aus dieser Flüssigkeit mit Äther und läßt den Äther in Kristallisationsschalen über Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Auf der Oberfläche des Wassers scheidet sich das Acetylphtalin in unreinem Zustande ab. Man filtriert, löst in Aceton und kocht die Acetonlösung mit Tierkohle; nach dem Filtrieren und Verdunsten des Acetons erhält man ein weißes, kristallinisches Pulver, das durch zweimaliges Um-

kristallisieren aus Aceton rein erhalten wird. Eine Analyse der bei 105° getrockneten Substanz gab folgende Werte:

0,1201 g Substanz gaben 0,3175 CO_2 und 0,0631 H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_6$	Gefunden
C	72,22	72,10
H	5,55	5,83

Das Acetylphtalin löst sich farblos in Natronlauge, bei längerem Kochen wird es in Phtaleïn verwandelt. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt es in Phtalidin. Es schmilzt bei 138 bis 140°.

Dibromorthokresolphtalin, $C_{22}H_{18}Br_2O_4$.

Man erhält dasselbe aus dem Dibromphtaleïn durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung, Ausfällen mit Salzsäure und Extrahieren mit Äther. Man gibt zur Ätherlösung Weingeist und Wasser und läßt allmählich verdunsten. Das Bromphtalin scheidet sich in lockeren Kristallhäutchen ab. Es wurde ebenfalls erhalten durch direktes Bromieren des Phtalins. Man löst 1 Tl. in 10 Tln. Alkohol und gibt 1 Tl. Brom allmählich hinzu. Man gießt in Wasser, filtriert, wäscht mit Äther und reinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol.

Bei der Analyse eines bei 110° getrockneten Präparates wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2113 g Substanz gaben 0,4021 CO_2 und 0,0712 H_2O.
II. 0,1917 „ „ „ 0,1426 AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}Br_2O_4$	Gefunden I	Gefunden II
C	52,16	51,90	—
H	3,55	3,74	—
Br	31,62	—	31,64

Das Bromphtalin schmilzt bei 236° und löst sich farblos in Alkalien. Konzentrierte Schwefelsäure führt es in Bromphtalidin über.

Phtalidin- und Phtalideïnverbindungen des Orthokresols.

Durch Zusammenreiben des Phenolphtalins mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man das Phtalidin. Die Lösung wird in Wasser gegossen, wobei sich dasselbe in grünlich-gelben, amorphen Massen ausscheidet. Es löst sich in Äther, die Lösung zeigt die schöne, grüne Fluorescenz. Von ätzenden Alkalien wird das Phtalidin mit rotbrauner Farbe gelöst. Läßt man die alkalische Lösung einige Wochen an der Luft stehen, so wird das Phtalidin in Phtalideïn übergeführt. Ebenso wird es nach den von A. Baeyer für das Phenolphtaleïn gegebenen Vorschriften in saurer Lösung durch Braunstein und Schwefelsäure, in alkalischer Lösung durch mangansaures Kalium in Phtalideïn verwandelt. Säuren scheiden aus der alkalischen Lösung das Phtalideïn

in rostfarbenen Flocken aus, die mit Äther aufgenommen werden. Es konnte in reinem Zustande bis jetzt nicht erhalten werden und es wurde daher von einer Analyse Abstand genommen. Die geringsten Spuren färben konzentrierte Schwefelsäure intensiv violett. Die Lösung zeigt ein Absorptionsband im Rot und zwei im Grün, die Lage der Linien ist wenig von der des Phenolphtalideïns verschieden. Bringt man etwas Orthokresol zu der Schwefelsäurelösung, so verändert sich die Farbe in Rotgelb: Wasser fällt einen rotgelben Farbstoff.

Wie aus diesen Untersuchungen hervorgeht, zeigt das Orthokresolphtaleïn in seinem ganzen Verhalten die größte Ähnlichkeit mit dem Phenolphtaleïn und unterscheidet sich wesentlich nur dadurch von letzterem, daß es nicht Tetra-, sondern Disubstitutionsprodukte liefert.

---

147. Über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen.

Vierte Abhandlung[1]).

(München; Lieb. Ann. **212**, 340 [1882].)

1. Das Parakresolphtaleïnanhydrid, von V. Drewsen.

Im Anschluß an die Arbeiten von Prof. A. Baeyer über die Phtaleïne unternahm ich die Fortsetzung einer Untersuchung über das Parakresolphtaleïn, welche vor einigen Jahren von Herrn Steiner im hiesigen Laboratorium begonnen worden ist.

Das Phtaleïnanhydrid des Parakresols.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde reines kristallisiertes Parakresol (aus festem Paratoluidin durch Überführung in die Diazoverbindung und Zersetzen mit Wasser gewonnen), Phtalsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure und zwar im Verhältnis von 20 Tln. Parakresol, 14 Tln. Phtalsäureanhydrid und 8 Tln. Schwefelsäure im Ölbade sechs bis acht Stunden bei einer Temperatur von 160 bis 165° erhitzt, bis die Schmelze zähflüssig geworden war.

Zur Reinigung der Substanz wurde durch Wasserdampf das überschüssige Kresol entfernt und die Schmelze mit verdünnter Kalilauge ausgekocht, solange das ablaufende Filtrat noch bräunliche oder rötliche Färbung zeigte.

Bei der Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Parakresol entsteht als Hauptprodukt nicht das Homologe des Phenolphtaleïns, sondern ein in Alkalien unlösliches Anhydrid desselben.

Daneben bildet sich allerdings immer eine geringe Menge eines

---

[1]) Dritte Abhandlung: Lieb. Ann. **202**, 153.

in Alkalien mit rötlichvioletter Farbe löslichen Körpers, von welchem es dahingestellt bleiben muß, ob er seine Entstehung einer Verunreinigung verdankt, oder ob er das wahre Phtaleïn des Parakresols ist. Steiner hatte zur Entscheidung dieser Frage die Kondensation mit Zinntetrachlorid ausgeführt, indessen gelang es ihm ebensowenig wie mir, den in Alkali löslichen Teil des Reaktionsproduktes in einem zur Untersuchung geeigneten Zustande zu erhalten.

Das Parakresolphtaleïnanhydrid ist etwas löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslicher in Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin, Kalilauge und verdünnten Säuren.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Durch Verdünnen mit Wasser wird das unveränderte Phtaleïn in weißen Flocken ausgeschieden.

Erwärmt man die Schwefelsäurelösung stark, so geht die Farbe in Rot über und Wasser scheidet dann nichts mehr aus.

Das Phtaleïn kristallisiert aus Chloroform in schön ausgebildeten Kristallen von schwach hellgelber Farbe, es schmilzt bei 246° und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Prof. Groth hat die Freundlichkeit gehabt, über die Kristalle folgendes mitzuteilen:

Kristallsystem rhombisch:

$$a:b:c = 0{,}4638:1:0{,}7753.$$

Große, hell rötlichgelbe, rektanguläre Tafeln oder dicke Prismen, gebildet von $b = \infty \breve{P} \infty = (010)$, $p = \infty P = (110)$, $c = 0P = (001)$ und $q = \breve{P}\infty = (011)$.

Normalwinkel	Beobachtet	Berechnet
$p:p$	*49° 46′	—
$q:p$ oben	*75 38	—
$q:p$	75 20	75° 60′

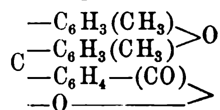
Spaltbar nach $0P = (001)$ ziemlich deutlich. Optische Achsenebene ist die Basis, a erste Mittellinie, der wahre optische Achsenwinkel für Gelb 39°, Dispersion $\varrho < v$ und die Doppelbrechung positiv.

0,1875 g Substanz gaben 0,5563 CO_2 = 80,90 Proz. C
0,1875 „ „ „ 0,0857 H_2O = 5,07 „ H.

Steiner erhielt bei der Analyse dieser Substanz folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3$	Gefunden
C	80,48	80,43
H	4,88	4,90

Die Konstitution des Anhydrids des Parakresolphtaleïns wird demnach durch folgende Formel ausgedrückt:



Anhydrid des Parakresolphtalins.

Kocht man das Phtaleïn mit Eisessig und Zinkstaub, bis die Wasserstoffentwickelung anfängt, lebhafter zu werden, so fällt auf Zusatz von Wasser zu der filtrierten Lösung ein Körper in weißen Flocken aus, der sich nicht mehr wie das Phtaleïn durch Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichnet. Er löst sich im Gegenteil sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Aus Chloroform, worin er ebenfalls sehr leicht löslich ist, wird er in besonders schönen Kristallen erhalten.

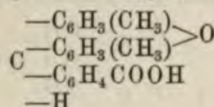
Mit Leichtigkeit löst er sich ferner in verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien, aus konzentrierten Alkalilösungen scheidet sich beim längeren Stehen das Alkalisalz teils in blätterigen Kristallen, teils in Flocken aus. Säuren fällen aus der alkalischen Lösung die unveränderte Substanz.

Der durch Umkristallisieren gereinigte Körper wurde im Luftbade bei 140° getrocknet und analysiert.

0,1880 g Substanz lieferte 0,5492 CO_2 und 0,0949 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$	Gefunden
C	80,00	79,67
H	5,45	5,60

Demnach ist der Körper das Anhydrid des Parakresolphtalins:



$$C\begin{cases}-C_6H_3(CH_3)\\-C_6H_3(CH_3)\end{cases}\!\!>O \quad \begin{matrix}-C_6H_4COOH\\-H\end{matrix}$$

Er schmilzt bei 210° und sublimiert, vorsichtig erhitzt, unzersetzt.

Das Phtalin ist ein sehr beständiger Körper. Selbst nach monatelangem Liegen an der Luft löst er sich vollständig in verdünnten Alkalien. In alkalischer Lösung wurde auch keine Oxydation wahrgenommen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Phtalin mit brauner Farbe unter Wärmeentwickelung. Wasser scheidet aus der Lösung schokoladebraune Flocken ab, die sich in Äther mit gelber Farbe und prachtvoller, rotgrüner Fluorescenz lösen.

Der Körper, der vielleicht wie ein Phtalidin zusammengesetzt ist, zersetzt sich aber nach kurzer Zeit. Alle Versuche, ihn durch Bromieren oder Acetylieren beständiger zu machen, mißlangen, auch konnte durch Oxydation kein Phtalideïn erhalten werden.

Spaltungsprodukte des Phtaleïnanhydrids beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Schmilzt man das Phtaleïn mit Kalihydrat bei mäßiger Temperatur, so bleibt beim Behandeln der Schmelze mit Wasser ein Teil des Phtaleïns

in Lösung. Säuren fällen daraus einen Körper, der sich durch Schmelzpunkt und sonstige Reaktionen als unverändertes Phtaleïn erwies.

Demnach nimmt das Phtaleïn beim Schmelzen mit Kalihydrat erst 1 Mol. Wasser auf.

Steigert man die Temperatur bis über 200°, so ballt sich nach einiger Zeit das Phtaleïn zu harzähnlichen Klumpen zusammen.

Wird die Operation jetzt unterbrochen, so löst sich das meiste in Wasser mit dunkelgelber Farbe.

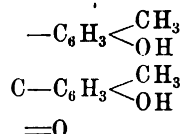
Durch Zusatz von Säuren wird die Flüssigkeit milchig getrübt. Versetzt man die milchige Flüssigkeit mit Alkohol und kocht, bis die Lösung wieder klar geworden ist, so scheiden sich nach längerem Stehen prachtvolle, gelbe Nadeln aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol ist der Körper leicht zu reinigen.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1763 g Substanz lieferten 0,4484 CO_2 und 0,0971 H_2O.
II. 0,1959 „ „ „ 0,5343 CO_2 „ 0,1090 H_2O.

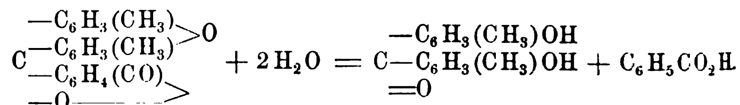
	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	74,38	74,68	74,38
H	5,78	6,12	6,18

Erinnert man sich an das Verhalten des Phenolphtaleïns beim Schmelzen mit Kalihydrat, so kann kein Zweifel sein, daß diese Substanz ein Dimethyldioxybenzophenon von folgender Konstitution ist:

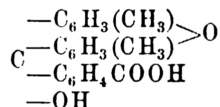


Destilliert man die angesäuerte Lösung der Schmelze mit Wasserdampf, so geht Benzoesäure mit über.

Demnach spaltet sich das Phtaleïn beim Schmelzen mit Kalihydrat nach folgender Gleichung:



Der Vorgang beim Schmelzen des Phtaleïnanhydrids mit Kalihydrat ist demnach folgender. Zunächst bildet sich durch Wasseranlagerung die Carbonsäure des entsprechend substituierten Triphenylcarbinols:



und dieses geht dann durch Abspaltung von Benzoesäure und Aufnahme von Wasser durch die Anhydridgruppe der beiden Phenolreste in das

Dimethyldioxybenzophenon über. Ginge die Wasseraufnahme in umgekehrter Reihenfolge vor sich, so würde zunächst ein wahres Kresolphtaleïn entstehen und es müßte sich die Schmelze daher vorübergehend violett färben, was durchaus nicht der Fall ist.

Das Dimethyldioxybenzophenon schmilzt bei 104 bis 105° und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen unzersetzt. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in kaustischen Alkalien, Alkohol und Äther.

Kondensationsprodukt durch konzentrierte Schwefelsäure.

Erhitzt man das Phtaleïnanhydrid oder ein Gemenge von Parakresol und Phtalsäureanhydrid mit viel konzentrierter Schwefelsäure bei 200° längere Zeit, so bildet sich genau wie bei Anwendung des gewöhnlichen Phenols ein Anthrachinonderivat. Zur Darstellung dieses Körpers wurde folgendermaßen verfahren:

1 Tl. Parakresol, 1 Tl. Phtalsäureanhydrid und 20 Tle. konzentrierter Schwefelsäure werden längere Zeit (circa zwei Tage) erhitzt, indem man die Temperatur langsam von 160 bis 200° steigen läßt.

Die durch Wasser abgeschiedenen Flocken werden abfiltriert, getrocknet und mit Äther extrahiert. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wird in Kalilauge gelöst, Chlorbaryum zugefügt und der Barytlack mit Salzsäure zersetzt.

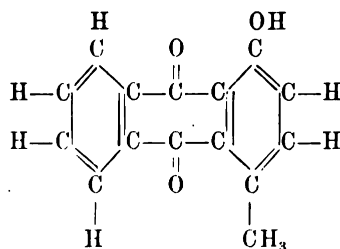
Obgleich der Körper wegen der geringen Ausbeute nicht analysiert werden konnte, so geht doch aus seinen Eigenschaften unzweifelhaft hervor, daß er ein Methylerythrooxyanthrachinon ist.

Mit Barytwasser bildet er einen dunkel rötlich-violetten Lack, der schon durch Kohlensäure zersetzt wird. In Alkalien löst er sich mit derselben violettroten Farbe, wie das Erythrooxyanthrachinon.

In kaltem, konzentriertem Ammoniak ist er unlöslich, in warmem etwas löslich. Er sublimiert in rötlichgelben Nadeln; bei raschem Erhitzen bilden sich Öltropfen, die bald strahlig-kristallinisch erstarren.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat färbt sich die Schmelze mit der für Alizarin charakteristischen, violetten Farbe.

Demnach ist der Körper ein Methylerythrooxyanthrachinon von folgender Konstitution:



und es ist dadurch ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Baeyerschen Oxyanthrachinonformel beigebracht, da nach derselben das Parakresol notwendigerweise ein Methylerythrooxyanthrachinon liefern muß, während das Orthokresol der Theorie nach ein gewöhnliches Methyloxyanthrachinon liefern kann und nach Fraudes Untersuchungen[1]) auch wirklich liefert.

2. Über das Phenolphtaleïnanhydrid und die Konstitution des Fluoresceïns.

Die Verschiedenheit im Verhalten, welche bei den Phenolen durch Unterschiede in der Stellung der Hydroxyle bedingt ist, zeigt sich besonders deutlich in ihren Verbindungen mit dem Phtalsäureanhydrid. Denn während alle Phtaleïne als hydroxylierte Abkömmlinge einer und derselben Muttersubstanz, des Diphenylphtalids, aufzufassen sind, zeigen sich doch sowohl in physikalischer als auch in chemischer Beziehung die größten Abweichungen.

Unter diesen Verschiedenheiten ist in erster Linie hervorzuheben, daß alle von zwei- oder dreifach hydroxylierten Benzolen abgeleiteten Phtaleïne einen Wasserverlust zwischen zwei Phenolhydroxylen erleiden, während dies bei dem gewöhnlichen Phenolphtaleïn nicht der Fall ist. Da letzteres nun, wie aus der Bildung des Paradioxybenzophenons beim Schmelzen desselben mit Kali hervorgeht, ein Paraderivat ist, so kann man daraus den Schluß ziehen, daß die Hydroxylgruppe in der Parastellung nicht zur Anhydridbildung geneigt ist, und ferner, daß Hydroxyle, welche sich in der Ortho- oder Metastellung befinden, hierzu fähig sind. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird durch das Verhalten des Parachlorphenols und des Parakresols bestätigt, welche sich mit dem Phtalsäureanhydrid in bezug auf die Hydroxylgruppe nicht in der Parastellung verbinden können und ein Phtaleïnanhydrid liefern. Die Wasserabspaltung bei den an Hydroxylen reicheren Phtaleïnen ist daher nicht der Gegenwart einer größeren Anzahl von Hydroxylen, sondern vielmehr der Stellung derselben zuzuschreiben.

Ob zwischen der Ortho- und der Metastellung der Hydroxyle ein Unterschied in der Leichtigkeit der Wasserabspaltung stattfindet, kann noch nicht entschieden werden, da beide Anhydride zu liefern scheinen. So stehen nach Edmund Knecht[2]) im Fluoresceïn beide Hydroxyle in der Metastellung, und es muß daher die Anhydridbildung dieser Stellung zuzuschreiben sein, während im Orcinphtaleïn die Orthostellung die Veranlassung zu bieten scheint. Da das Orcin nämlich der Stellung 1.3.5 entspricht, so können in dem Phtaleïn desselben die Hydroxyle nur die Stellungen Ortho-Ortho und Ortho-Para einnehmen und es ist daher wahrscheinlich, daß die Anhydridbildung von der Orthostelle ausgeht.

---

[1]) Lieb. Ann. 202, 153. — [2]) Ber. 15, 298.

Das Hydrochinonphtaleïn kann zur Entscheidung dieser Frage nichts beitragen, da die Hydroxyle in demselben die Ortho-Meta-Stellung einnehmen, wohl aber das Phenolphtaleïnanhydrid, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenolphtaleïns erhalten wird.

Die Stellung des Anhydridsauerstoffs in dieser Substanz könnte wahrscheinlich entsprechend dem Verhalten des Parakresolphtaleïnanhydrids durch Schmelzen desselben mit Kali und Untersuchung des gebildeten Dioxybenzophenons ermittelt werden; leider hat aber die geringe Menge disponibler Substanz die Anstellung dieses Versuches nicht gestattet. Trotzdem wird man wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß das Phenolphtaleïnanhydrid sich nicht von einer Para-, sondern einer Ortho- oder Metasubstanz ableitet, welche in geringerer Menge neben dem Paraphenolphtaleïn gebildet wird. Dadurch würde endlich auch der Umstand Erklärung finden, daß gleichzeitig mehrere einander sehr ähnliche Anhydride gebildet werden.

Im folgenden sind nun einige Beobachtungen über das Phenolphtaleïnanhydrid und das Dichlorsubstitutionsprodukt desselben, welches durch Behandlung des Fluoresceïns mit Fünffachchlorphosphor erhalten wird, niedergelegt, welche zur Begründung des eben Gesagten dienen mögen.

Das Anhydrid des Phenolphtaleïns.

Bei der Darstellung des Phtaleïns mittelst Schwefelsäure gewinnt man als Nebenprodukt eine schmutzige, in Alkalien unlösliche Masse. Durch abwechselndes Auskochen mit Alkalien und Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle kann man aus dem Rohmaterial einen farblosen, in großen, flachen, stark gestreiften Nadeln kristallisierenden Körper isolieren, welcher bei 173 bis 175° schmilzt. Diese Substanz ist das Anhydrid des Phtaleïns.

0,0611 g gaben 0,1790 CO_2 und 0,024 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_3$	Gefunden
C	80,0	79,87
H	4,0	4,25

Der Körper wird von alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen, löst sich ohne Veränderung mit stark grüngelber Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure. Beim Erwärmen mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure wird er nitriert. Brom und Eisessig liefert ein bei 255 bis 258° schmelzendes, in Alkohol sehr schwer lösliches Dibromphtaleïnanhydrid, $C_{20}H_{10}Br_2O_3$ (berechnet 34,93, gefunden 35,43 Proz. Br).

Das ursprüngliche Produkt enthält außer dieser Verbindung noch andere, welche nur sehr schwierig durch häufiges Umkristallisieren aus Alkohol voneinander getrennt werden können. Darunter befindet sich ein in derben Tafeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 182

bis 185⁰ und eine nur in geringer Menge auftretende, in feinen Nadeln kristallisierende und bei 130⁰ schmelzende Substanz. Beide Körper zeigen ebenfalls die grüngelbe Fluorescenz in der Schwefelsäurelösung.

Phenolphtalinanhydrid.

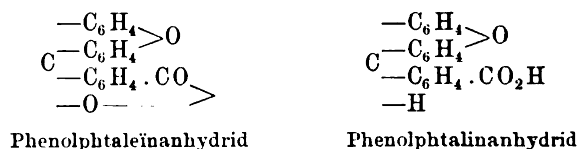
Behandelt man Phenolphtaleïnanhydrid vom Schmelzpunkt 173 bis 175⁰ mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub, so erhält man eine Carbonsäure, die aus Alkohol in Nädelchen kristallisiert und sich in verdünnten, kohlensauren und ätzenden Alkalien sowie in Äther leicht löst, schwieriger aber in Benzol. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie bei mäßigem Erwärmen mit gelber Farbe auf, die sehr rasch in Grün und bei weiterem Erhitzen ins Kirschrote umschlägt. Gießt man diese rote Lösung in Wasser, so erhält man einen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen, rotbraunen Niederschlag, der sich in Äther mit intensiver Fluorescenz löst, die der einer ammoniakalischen Fluoresceïnlösung gleicht. Konzentrierte Alkalien lösen die Säure beim Erwärmen und scheiden beim Erkalten die entsprechenden Alkalisalze ab. Phosphorpentachlorid wirkt beim Erhitzen auf 100⁰ nicht ein.

Die Säure schmilzt bei 214 bis 217⁰ (unkorr.). Die Analyse führte zu folgendem Resultate:

0,1522 g Substanz gaben 0,441 CO_2 und 0,0692 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$	Gefunden
C	79,47	79,02
H	4,63	5,05

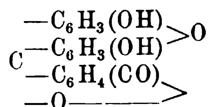
Hieraus ergeben sich folgende Konstitutionsformeln:



Phenolphtaleïnanhydrid Phenolphtalinanhydrid

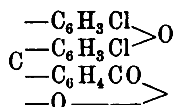
Über die Konstitution des Fluoresceïns.

Das Fluoresceïn muß nach meinen neueren Untersuchungen über die Phtaleïne [1]) eine der Formel



entsprechende Konstitution besitzen und daher als ein Dioxyderivat des Phenolphtaleïnanhydrids aufgefaßt werden. Und ebenso ist das Chlorid:

[1]) Lieb. Ann. 202, 36.



ein Dichlorphtaleïnanhydrid. Es schien mir nun von Interesse, den Nachweis zu führen, daß das Fluoresceïnchlorid sich ebenso wie das Phenolphtaleïnanhydrid verhält und z. B. unter denselben Umständen wie dieses in ein Phtalin übergeführt werden kann.

Das Phtalin des Fluoresceïnchlorids.

Das Fluoresceïnchlorid zeigt gegen Alkalien eine große Beständigkeit und scheidet sich z. B. beim Eindampfen einer Lösung in alkoholischer Natronlauge unverändert ab. Nichtsdestoweniger ist in dieser Lösung doch ein Salz einer substituierten Triphenylcarbinolcarbonsäure enthalten, da Zinkstaub unter denselben Verhältnissen ein Derivat der Triphenylmethancarbonsäure — das Phtalin des Fluoresceïnchlorids — liefert, wie dies beim Phenolphtaleïnanhydrid der Fall ist.

Zur Darstellung dieser Substanz wird eine Lösung von Fluoresceïnchlorid in einer viel Alkohol enthaltenden alkoholischen Natronlösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und mit Zinkstaub unter allmählichem Zufügen von Wasser gekocht, bis aller Alkohol verjagt ist. Der Zinkstaub wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, wodurch das Phtalin in weißen, käsigen Flocken abgeschieden wird, welche durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser in kleine, farblose Nadeln verwandelt werden können.

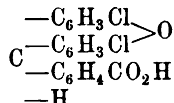
Bei 120° getrocknet, gab die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1742 g Substanz gaben 0,413 CO_2 und 0,064 H_2O.

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Kalk und Titrieren mit Silberlösung nach Volhard ausgeführt: 0,101 g Substanz erforderten 5,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$	Gefunden
C	64,69	64,65
H	3,23	4,07
Cl	19,14	18,98

Die Substanz besitzt also folgende Zusammensetzung:



und ist ihrer Konstitution entsprechend eine starke Säure, welche sich mit Leichtigkeit in verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien löst. Sie schmilzt bei 226° und löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und

Tetrabenzoyläther des Brenzkatechinphtaleïns.

Da der Acetyläther nicht zum Kristallisieren zu bringen war, wurde der Benzoyläther nach Baumanns Methode (Ber. **19**, 3218) dargestellt. 1 Tl. Phtaleïn wird in ungefähr 40 Tln. 10proz. Natronlauge gelöst, dann Benzoylchlorid im Überschuß zugesetzt und so lange geschüttelt, bis die Lösung farblos und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei bedeutend, und der Benzoyläther scheidet sich als gelbbraune, harzige Masse aus. Diese wird abfiltriert, mit Wasser so lange gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagiert, dann in heißem Alkohol gelöst, woraus der Äther beim Erkalten in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln auskristallisiert. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther erhält man ihn in schönen, kaum gefärbten Nadeln. Der Benzoyläther ist kristallisiert in Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther, er schmilzt zwischen 201 bis 202°.

Die bei 150° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Berechnet für $C_{48}H_{30}O_{10}$	Gefunden I	Gefunden II	
C	75,19	75,25	75,08	Proz.
H	3,91	3,98	3,96	„

Da nun der Dibenzoyläther $C_{34}H_{20}O_7$ nur 0,36 Proz. Kohlenstoff mehr und 0,21 Proz. Wasserstoff weniger enthält, so gibt die Analyse keinen sicheren Aufschluß, ob die Verbindung der Di- oder Tetrabenzoyläther ist. Es wurde deshalb versucht, die Benzoesäure für sich zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge des Benzoyläthers mit alkoholischem Kali verseift, mit Wasser verdünnt, der Alkohol unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure verdampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die freie Benzoesäure mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat wurde dann die Benzoesäure mit $^1/_{10}$-Normalkalilösung titriert. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise übereinstimmende Resultate zu erhalten. Es wurde nun der Nitrobenzoyläther analog dem gewöhnlichen Benzoyläther mittelst m-Nitrobenzoylchlorid dargestellt. Derselbe kristallisiert aus Alkohol und Essigäther in farblosen, kleinen Kristallen, die leicht eine rötliche Färbung annehmen.

Beim Verbrennen wurden gefunden:

	I	II	
C	60,64	60,68	Proz.
H	3,11	3,08	„

	Berechnet für Tetranitro: $C_{48}H_{26}O_{18}N_4$	Berechnet für Dinitro: $C_{34}H_{18}O_{11}N_2$	
C	60,88	64,76	Proz.
H	2,74	2,85	„

Es ist also dadurch erwiesen, daß die fragliche Verbindung der Tetrabenzoyläther ist.

Das durch Verseifen des Benzoyläthers erhaltene Phtaleïn verhält sich genau wie das direkt aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin erhaltene, es konnte ebenfalls nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Monomethyläther des Brenzkatechinphtaleïns.

Das Guajacol verhält sich gegen Phtalsäureanhydrid insofern dem Phenol analog, als es sich auch mit Zinntetrachlorid am besten damit kondensieren läßt.

Zur Darstellung des Guajacolphtaleïns erhitzt man 15 g Phtalsäureanhydrid mit 25 g Guajacol und 30 g Zinntetrachlorid im Ölbade auf 110 bis 115°; die anfangs dünnflüssige, rote Masse wird nach einiger Zeit unter Entweichen von Wasserdämpfen dick und zähe, was bei kleinen Mengen nach drei bis vier Stunden eintritt. Die nach dem Erkalten harte, rotviolette Schmelze wird mehrmals mit wenig warmem Wasser gewaschen, um unzersetzte Phtalsäure und überschüssiges Guajacol zu entfernen, alsdann wird sie in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und filtriert. Das Filtrat, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, scheidet das Phtaleïn in Form einer bräunlichen Masse ab. Diese wird abfiltriert und mehrmals mit warmem Wasser gewaschen, bis der Geruch nach Guajacol verschwunden ist. Nach dem Trocknen wird sie in ungefähr der achtfachen Menge Alkohol gelöst, mit Tierkohle versetzt und circa $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird heiß filtriert, der Alkohol zu zwei Drittel abgedampft und dann mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Hierbei entsteht zunächst eine milchige Trübung und nach einiger Zeit scheidet sich das Phtaleïn in Form von graugelben Flocken ab, die jedoch auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden können.

Dieses Guajacolphtaleïn löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit schön kirschroter Farbe und wird nach dem Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, beim Erwärmen der konzentrierten Lösung tritt dagegen Zersetzung ein.

In kaltem Wasser ist das Phtaleïn nahezu unlöslich, etwas leichter in kochendem und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder in amorphen Flocken ab. Eine Lösung des Phtaleïns in konzentrierter Natronlauge wird beim Kochen mit Zinkstaub leicht reduziert, die alkalische Lösung des entstandenen Phtalins färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich violett, indem wieder das Phtaleïn entsteht.

Acetylverbindung.

1 Tl. Guajacolphtaleïn wird mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid während acht bis zehn Stunden im Ölbade auf 150 bis 160° erhitzt, das überschüssige Essigsäureanhydrid dann durch Abdampfen mit Alkohol ver-

jagt, wobei die Acetylverbindung als dickes, bräunliches Öl zurückbleibt, welches ebenfalls nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Benzoylverbindung.

Dieselbe wird analog der des Brenzkatechinphtaleïns durch Schütteln der alkalischen Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid dargestellt. Die ausgeschiedene Benzoylverbindung wird in heißem absolutem Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Alkohols als gelbes, kristallinisches Pulver abscheidet. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol wird die Verbindung in schwach gelblichen, kleinen, würfelförmigen Kristallen erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für Dibenzoyläther, $C_{36}H_{26}O_8$	Gefunden I	Gefunden II	
C	73,72	73,59	73,56	Proz.
H	4,43	4,92	4,55	„

Der Benzoyläther wird von konzentrierter Natronlauge erst nach längerem Kochen verseift, leicht dagegen von alkoholischem Kali, besonders beim Erwärmen.

VIII.

ÜBER DIE CHEMIE DER HYDROAROMATISCHEN VERBINDUNGEN, ABBAU DER MELLITHSÄURE UND DIE KONSTITUTION DES BENZOLS.

---

25. O. Born: Über die Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs auf Phtalsäure[1]).

(Berlin; Zeitschr. f. Chem. **1866**, 199.)

Phtalsäure, in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, erfährt nach mehrtägiger Einwirkung eine Umwandlung, die wahrscheinlich in einer direkten Addition von H_2 besteht.

Die neugebildete Säure $C_8H_8O_4$ kristallisiert aus wässeriger Lösung gut, ist in Wasser, Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich und unterscheidet sich von der Phtalsäure leicht dadurch, daß einerseits ihre Bleisalze in verdünnter Essigsäure leicht löslich sind, andererseits das Silbersalz sich beim Erwärmen unter Ausscheidung eines schönen Silberspiegels zersetzt. Auch Quecksilberchlorid wird beim Kochen mit der Säure zu Chlorür reduziert. Ihre Salze mit metallischer Basis haben sich, soviel deren bis jetzt untersucht sind, mit Ausnahme der oben genannten, alle als ziemlich leicht löslich erwiesen.

Erhitzt man die Säure mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich ein gelber, bei höherer Temperatur heftig detonierender Körper, was auf eine leichte Vertretbarkeit des Wasserstoffs deutet. Bromwasser wird sofort unter gelinder Erwärmung entfärbt und beim Verdampfen bleibt eine bräunlich gefärbte Masse zurück, deren Natur noch nicht näher untersucht ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

28. Über die Konstitution der Honigsteinsäure.

(Berlin; Monatsber. der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin **1866**, 717.)

Herr Hofmann legte folgende Untersuchung des Prof. Adolf Baeyer vor: Über die Konstitution der Honigsteinsäure.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Konstitution der Honigsteinsäure, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Scheibler unternommen habe, habe ich beobachtet, daß diese Säure beim Glühen

---

[1]) C = 12; O = 16.

mit Kalk ebenso glatt in Kohlensäure und Benzol zerfällt, wie dies die Benzoesäure unter denselben Umständen tut. Das erhaltene Benzol zeigte genau den richtigen Siedepunkt und war nur durch geringe Mengen von Bittermandelöl und einer indifferenten, kristallisierenden Substanz verunreinigt, die mit dem Stilben übereinzustimmen scheint.

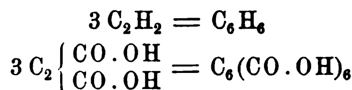
Wenn die Formel $C_4H_2O_4$ die Zusammensetzung der Honigsteinsäure ausdrückt, wie allgemein angenommen wird, so beruht die Bildung des Benzols auf der Verdreifachung des Acetylens, welches beim Glühen mit Kalk nach folgender Gleichung entstehen muß:



$$C_4H_2O_4 = C_2H_2 + 2\,CO_2$$

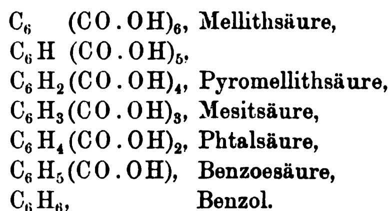
und es stimmt dieser Vorgang durchaus mit der Beobachtung von Berthelot überein, daß das freie Acetylen beim Erhitzen Benzol gibt. Die Bildung des Benzols scheint übrigens das letzte Glied einer Reihe von Umwandlungen zu sein, welche die Honigsteinsäure beim Erhitzen erleidet, da bei der trockenen Destillation derselben eine Substanz gebildet wird, die die Zusammensetzung eines Benzols besitzt, in welchem 4 At. Wasserstoff durch die Carboxylgruppe CO.OH ersetzt sind, eine Substanz, die beim Erhitzen mit Kalk unter Verlust von $4\,CO_2$ in Benzol übergehen muß.

Hiernach ist es wahrscheinlich, daß der erste Vorgang beim Erhitzen der Honigsteinsäure eine Verdreifachung des ganzen Moleküls ist, die der Verdreifachung des Acetylens vollständig entsprechen würde:



$$3\,C_2H_2 = C_6H_6$$
$$3\,C_2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C_6(CO.OH)_6$$

und daß dann aus dem sechsfach carboxylierten Benzol durch Austritt von Kohlensäure erst Pyromellithsäure und endlich Benzol entsteht. Die Reihe der Zersetzungsprodukte ist in folgender Tabelle zusammengestellt:



$C_6(CO.OH)_6$,	Mellithsäure,
$C_6H(CO.OH)_5$,	
$C_6H_2(CO.OH)_4$,	Pyromellithsäure,
$C_6H_3(CO.OH)_3$,	Mesitsäure,
$C_6H_4(CO.OH)_2$,	Phtalsäure,
$C_6H_5(CO.OH)$,	Benzoesäure,
C_6H_6,	Benzol.

Vielleicht hat die Mellithsäure selbst schon die verdreifachte Formel und stellt das sechsfach carboxylierte Benzol dar. Die komplizierte Zusammensetzung ihrer Salze und ihre große Beständigkeit stimmt mit dieser Ansicht überein: es kann dies aber erst durch das Studium der Reduktionsprodukte, mit welchem wir jetzt beschäftigt sind, festgestellt werden.

31a. Dr. R. Mohs: Vorläufige Notiz über Hydroterephtalsäure.

(Berlin; Zeitschr. f. Chem. **1867**, 68.)

Analog der Reaktion, welche Born (Zeitschr. f. Chem., N. F., **2**, 199) zuerst zwischen Wasserstoff und Phtalsäure beobachtet hat, entsteht bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Terephtalsäure ein Körper, welcher sich durch direkte Aufnahme von 2 H von der letzteren unterscheidet: die Hydroterephtalsäure, $C_8H_8O_4$[1]).

Läßt man Terephtalsäure in ziemlich konzentrierter alkalischer Lösung mehrere Tage lang mit Natriumamalgam in Berührung, so kann man die neue Säure durch Neutralisieren mit Salzsäure leicht aus der Flüssigkeit erhalten. Sie fällt in Form eines weißen, flockigen Niederschlages zu Boden, der in Wasser vollkommen unlöslich ist und dem Anscheine nach kaum etwas Unterscheidendes von der Terephtalsäure hat. Mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht, reduziert sie dieselbe.

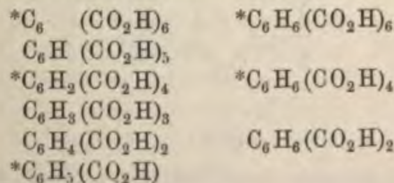
---

32. Über die Mellithsäure.

(Berlin; Lieb. Ann. **141**, 271 [1867].)

Bei einer mit Herrn Scheibler angestellten Untersuchung über die Mellithsäure hat sich herausgestellt, daß dieselbe eine sechsbasische Säure ist und die Zusammensetzung eines Benzols besitzt, in welchem 6 Wasserstoff durch 6 Carboxyl CO_2H ersetzt sind: $C_6(CO_2H)_6$. Mit Kalk erhitzt, zerfällt sie vollständig in Kohlensäure und Benzol; es gelingt aber auch, die 6 Kohlensäure nacheinander abzuspalten. Mit Natriumamalgam behandelt, nimmt nämlich die Mellithsäure 6 H auf und gibt die sechsbasische Säure $C_6H_6(CO_2H)_6$, welche, mit Schwefelsäure erhitzt, in die vierbasische Säure $C_6H_2(CO_2H)_4$ übergeht. Zu dieser addieren sich wieder 4 H, und die neue Säure verliert von neuem Kohlensäure, wenn man sie mit Schwefelsäure erwärmt. So erhält man als letztes Glied der Umwandlung Benzoesäure.

Alle diese Säuren gehören folgenden beiden Reihen an, in welchen die aus der Mellithsäure dargestellten und mit Bestimmtheit nachgewiesenen mit einem Stern bezeichnet sind:



*$C_6(CO_2H)_6$	*$C_6H_6(CO_2H)_6$
$C_6H(CO_2H)_5$	
*$C_6H_2(CO_2H)_4$	*$C_6H_6(CO_2H)_4$
$C_6H_3(CO_2H)_3$	
$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_6(CO_2H)_2$
*$C_6H_5(CO_2H)$	

[1]) C = 12; O = 16.

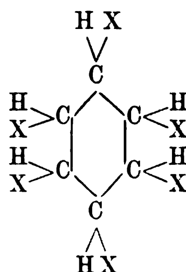
Die anderen Glieder werden sich jedenfalls auch noch aus der Mellithsäure darstellen lassen; da die ausführliche Bearbeitung so vieler neuer Substanzen aber eine beträchtlichere Quantität Honigstein erheischt, als mir zu Gebote steht, so richte ich an alle Diejenigen, welche im Besitze von diesem Körper sind, die ergebenste Bitte, mir von demselben etwas zukommen lassen zu wollen.

---

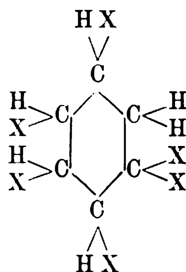
38. Über die Umlagerung im Moleküle.

(Berlin; Ber. 1, 119 [1868].)

Erhitzt man Hydromellithsäure mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200°, so verwandelt sie sich in eine isomere Säure, welche auch dieselbe Basizität besitzt wie die ursprüngliche Substanz. Die Hydromellithsäure entsteht durch Addition von 6 H zur Mellithsäure, man kann daher ihre Konstitution wohl nicht anders auffassen, als in folgender Weise (X bedeutet die Carboxylgruppe COOH):



das heißt also einen Ring von Kohlenstoffatomen, von denen ein jedes mit einem Wasserstoffatom und einer Carboxylgruppe verbunden ist. Wenn nun durch Erhitzen eine isomere, sechsbasische Säure entsteht, so ist dies nur so denkbar, daß Carboxyl und Wasserstoff ihre Plätze tauschen, entweder ein oder mehrere Male. Geschieht dies nur einmal, so würde eine Substanz von folgender Zusammensetzung gebildet werden:



Die Isohydromellithsäure kristallisiert in schönen, gut ausgebildeten Prismen und verhält sich ganz ebenso wie die Hydromellithsäure. So

liefert sie z. B. beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine vierbasische Säure, welche mit der Isopyromellithsäure identisch zu sein scheint. Ein Unterschied zwischen den beiden Säuren scheint nur in der größeren Beständigkeit der Isohydromellithsäure zu liegen; ein auffallender Umstand, da man glauben sollte, daß die Anhäufung von zwei Carboxylen an einem Kohlenstoffatom die Beständigkeit des Systems beeinträchtigen müßte. Wenigstens liefert bekanntlich das Äthylidenbromid, mit Cyankalium behandelt, nur die gewöhnliche Bernsteinsäure, während der Reaktion nach die isomere, zwei Carboxyle an einem Kohlenstoffatom enthaltende Säure entstehen sollte, welche durch Umlagerung in die gewöhnliche Bernsteinsäure übergehen kann.

Die Umlagerung, durch welche die Isohydromellithsäure gebildet wird, erinnert an die gleichen Vorgänge bei den Derivaten der Äpfel- und der Citronensäure, der Maleïn-, Fumar-, Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure. Bei diesen Säuren ist der Vorgang nicht so leicht zu verfolgen, weil sie ungesättigt sind und dadurch die Möglichkeit der Verschiebung mannigfaltiger wird. Ebenso einfach ist aber der Übergang, den die Fleischmilchsäure beim Erhitzen in die gewöhnliche Milchsäure zeigt; hierbei kann nur die eine Annahme gemacht werden, daß die OH-Gruppe von dem entfernter liegenden Kohlenstoffatom zu dem mit Carboxyl behafteten übertritt und sich die sauerstoffhaltigen Gruppen einander möglichst nähern. Ähnlich ist auch die von Carius beobachtete Bildung von Aldehyd beim Erhitzen von Äthylenbromid mit Wasser. In den beiden letzteren Fällen findet die Umlagerung statt zwischen Gruppen, welche an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befindlich sind, und es erscheint danach wahrscheinlich, daß zwischen den mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen leichter ein Austausch stattfinden kann als zwischen den mit entfernteren. Etwas ähnliches zeigt sich auch bei Addition von Chlor und Wegnahme von HCl bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Säuren. So liefert das Ceten beim Behandeln mit Brom und alkoholischer Kalilauge den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{30}$, diesem kann man aber nach derselben Methode nicht mehr Wasserstoff entziehen; so entsteht aus der Ölsäure die Stearolsäure durch Verlust von zwei Wasserstoff, ohne daß es gelingt, dieser noch mehr davon zu nehmen. Bei diesen Reaktionen scheint immer nur ein Paar von Kohlenstoffatomen beteiligt, zwischen denen die Anziehung der Cl- und H-Atome hinreichend stark ist, um den Austritt von Salzsäure zu veranlassen.

Diese Betrachtungen lassen sich auch auf den leichten Übergang von Brenzkatechin und Hydrochinon verwenden, welche oft zusammen auftreten, wo man nur einen dieser Körper erwarten sollte. Es erscheint danach wahrscheinlich, daß das Brenzkatechin die beiden OH-Gruppen in der Stellung 1,3 enthält, wenn man die Stellung im Hydrochinon mit 1,2 bezeichnet.

---

39. Über die Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Berlin; Ber. 1, 127 [1868].)

Die Untersuchungen von Graebe, Born und mir über die Phtalsäure und die Mellithsäure haben gezeigt, daß die aromatischen Säuren imstande sind, Wasserstoff aufzunehmen, ohne ihre Basizität zu verändern. Man kann sich diesen Vorgang nicht anders vorstellen als durch die Annahme, das Benzol nehme den Wasserstoff auf, indem die Bindung der Kohlenstoffatome gelockert wird, wie es Graebe und Born ausgeführt haben, und es bleibt dann nur noch die Frage übrig, ob diese Addition von Wasserstoff nur dem Sauerstoff der Carboxylgruppen zuzuschreiben oder ob die Reduktion des Benzols auch ohne Gegenwart dieses Elementes möglich ist. Berthelot hat nun vor kurzem angegeben, daß bei der Behandlung des Benzols und seiner Homologen mit Jodwasserstoff bei 400° die entsprechenden Glieder der Sumpfgasreihe gebildet würden. Diese Angabe stimmt indessen nicht mit dem Verhalten der aromatischen Säuren überein, da diese im äußersten Falle bei der sechsbasischen Mellithsäure nur 6 Atome Wasserstoff aufzunehmen imstande sind.

Da die Hydromellithsäure so leicht wieder in Benzolderivate übergeht, so ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome auch in dieser Säure noch erhalten ist und daß derselben also ein Kohlenwasserstoff C_6H_{12} zugrunde liegt, der nicht mit dem gewöhnlichen Hexylen identisch ist. Deshalb glaubte ich annehmen zu müssen, daß auch die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe Wasserstoff aufnehmen, nach demselben Gesetze wie die aromatischen Säuren und ohne daß die Benzolkette gesprengt würde, wenn man nur die Reduktion bei einer mäßigeren Temperatur vornehmen könnte, als dies bei Berthelots Versuchen geschehen.

Die Jodwasserstoffsäure wirkt um so leichter reduzierend, je stärker sie ist; am günstigsten würde daher die trockene Säure zu diesen Versuchen sein. Die Verbindung derselben mit Phosphorwasserstoff erlaubt es, die trockene Jodwasserstoffsäure auf die Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen, und zwar hat man bei Anwendung dieser Verbindung den Vorteil, daß in keinem Momente freies Jod auftreten und oxydierend wirken kann, weil der überschüssige Phosphorwasserstoff das Jod sogleich wieder in Jodwasserstoff zurückführt, so lange, bis nur roter Phosphor und Jodphosphor zurückbleiben.

Mit Hilfe dieses Reagenzes wurden folgende Resultate erhalten:

Benzol wurde nicht reduziert selbst bei Temperaturen über 350°.

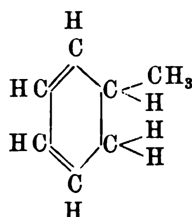
Toluol nahm 2 At. Wasserstoff auf unter Bildung von C_7H_{10}.

Xylol nahm 4 At. Wasserstoff auf und gab C_8H_{14}.

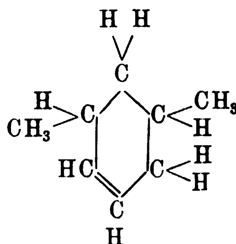
Naphtalin verband sich schon bei 170° mit 4 At. Wasserstoff und gab das dem Tetrachlorid entsprechende $C_{10}H_{12}$.

Diese Resultate zeigen also, daß bei niedrigen Temperaturen die Kohlenwasserstoffe sich gegen Wasserstoff gerade ebenso verhalten wie die aromatischen Säuren und daß bei Berthelots Versuchen vermutlich die sehr hohe Temperatur die Umwandlung in Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n+2} bewirkt hat.

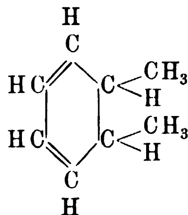
Da das Benzol unter den angeführten Umständen nicht reduziert wird, wohl aber die Homologen desselben, so muß man annehmen, daß die Gegenwart der CH_3-Gruppen die Aufnahme des Wasserstoffs ermöglicht. Es ist daher auch wahrscheinlich, daß der Wasserstoff gerade an die Kohlenstoffatome herantritt, mit denen die Methyle verbunden sind, so daß das reduzierte Toluol folgende Konstitution haben würde:



Beim Xylol findet dieser Vorgang zweimal statt, so daß der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} so dargestellt werden kann:



Bei der Phtalsäure werden dagegen nur 2 At. Wasserstoff aufgenommen, weil die beiden Carboxyle an 2 benachbarten und mit 2 Affinitäten verbundenen Kohlenstoffatomen sitzen und daher nur Veranlassung zur Aufnahme von 2 At. Wasserstoff geben können. Das entsprechende Xylol würde wahrscheinlich auch nur 2 At. Wasserstoff aufnehmen können:



Bei dem Naphtalin liegen die 4 Wasserstoffatome vermutlich an einem Ringe, wie Graebe dies für das Tetrachlorid wahrscheinlich gemacht hat. Nimmt man die von diesem Chemiker vorgeschlagene Nomenklatur an, so würde der Kohlenwasserstoff C_7H_{10} Methylbenzolon und C_8H_{14} Bimethylbenzolin genannt werden müssen.

---

41. Über die Reduktion aromatischer Körper.

(Berlin; Ber. 2, 21 [1869].)

In der Sitzung vom 8. Juni 1868 habe ich mitgeteilt, daß Phosphoniumjodür beim Erhitzen reduzierend auf die Homologen des Benzols einwirkt, während das Benzol selbst unangegriffen bleibt. Dies Verhalten macht es wahrscheinlich, daß die Gegenwart der Methylgruppe die Aufnahme von Wasserstoff erleichtert, indem durch den Eintritt derselben das damit verbundene, durch zwei Affinitäten aneinander gekettete Kohlenstoffpaar leichter durch Wasserstoff reduziert wird.

Wenn diese Anschauung richtig ist, muß das Mesitylen 6 At. Wasserstoff aufnehmen, da man, wie ich an einem anderen Orte gezeigt habe, nach seiner Entstehung aus dem Aceton annehmen muß, daß in demselben drei Methylgruppen mit drei verschiedenen C=C-Gruppen verbunden sind. In der Tat wirkt Phosphoniumjodür auch in dieser Weise auf das Mesitylen, es wird sehr leicht bei 280° reduziert und geht in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{18} über, der also 6 H mehr enthält und bei 138° siedet, während das Mesitylen bei 163° kocht.

Berthelot hat bekanntlich bei dem Studium der Einwirkung konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf Kohlenwasserstoffe von den meinigen abweichende Resultate erhalten, indem er fand, daß das Benzol ebenso wie die Homologen bis zu Kohlenwasserstoffen der Grubengasreihe reduziert werden. In der ersten Mitteilung sprach ich die Vermutung aus, daß Berthelot diese Resultate infolge einer sehr hohen Temperatur erhalten hätte. Dies ist aber nicht der Fall, da er bei den zahlreichen im Laufe des Jahres 1868 veröffentlichten Versuchen immer nur bis 280° erhitzt hat, und ich diese Temperatur auch bei den Versuchen mit Phosphoniumjodür angewendet habe. Der Grund, weshalb die Jodwasserstoffsäure in wässeriger Lösung stärker reduziert als das Phosphoniumjodür, muß also wo anders liegen, und ich glaube, daß die Anwesenheit von freiem Jod bei Berthelots Versuchen daran Schuld ist. Es scheint dies gewiß zuerst unwahrscheinlich, da freies Jod sonst gerade oxydierend wirkt; wenn man aber bedenkt, daß das Jod sich ähnlich wie das Chlor zu dem Benzol vorübergehend hinzuaddieren und so gewissermaßen den Platz für den Wasserstoff öffnen könnte, so gewinnt diese Vermutung an Wahrscheinlichkeit.

---

43. Über die Mellithsäure.

(Berlin; Ber. 2, 94 [1869].)

Vor längerer Zeit habe ich angekündigt, daß die Mellithsäure eine sechsbasische Säure ist, und daß sie durch Abspaltung von Kohlensäure in Säuren von geringerer Basizität, zuletzt in Benzoesäure übergeführt werden kann. Im Besitze einer größeren Menge von Mellithsäure habe ich die auf diese Weise erhaltenen Säuren jetzt ausführlicher untersuchen können und habe gefunden, daß man außer den bekannten sieben Säuren noch drei neue darunter findet, so daß von den nach der Kekuléschen Theorie möglichen zwölf Säuren nur noch zwei fehlen.

Sechsbasische: Mellithsäure.

Fünfbasische: Unbekannt.

Vierbasische: Pyromellithsäure, Isopyromellithsäure.

Erstere durch Erhitzen der Mellithsäure von Erdmann dargestellt, letztere durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure.

Dreibasische: Trimesin-, Trimellith-, Hemimellithsäure.

Trimesinsäure ist ein Nebenprodukt bei der Bereitung der Isopyromellithsäure, Trimellithsäure wird beim Erhitzen der Hydropyro- und Hemimellithsäure beim Erhitzen der Hydroisopyromellithsäure mit Schwefelsäure erhalten. Die beiden letzteren sind in Wasser ziemlich leicht löslich, geben ein schwer lösliches Barytsalz und unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Die Trimellithsäure destilliert unverändert als ölige Flüssigkeit, die langsam, von einzelnen Punkten ausgehend, wawellitähnlich erstarrt. Die Hemimellithsäure zersetzt sich dagegen beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung und Bildung von Benzoesäure und Phtalsäureanhydrid.

Zweibasische: Phtal-, Isophtal-, Terephtalsäure.

Die Phtalsäure entsteht beim Behandeln der Hydroisopyro-, aber nicht der Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure, die Isophtalsäure bildet sich dagegen in beträchtlicher Menge aus beiden. Terephtalsäure scheint sich nur spurenweis zu bilden.

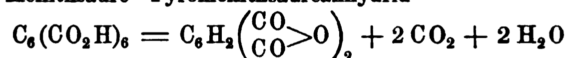
Einbasische: Benzoesäure.

Der Umstand, daß die Hemimellithsäure nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, bietet ein Mittel dar, um die Konstitution sämtlicher Säuren zu bestimmen. Wir wollen der Kürze wegen die Wasserstoffe im Benzol 1 2 3 4 5 6 bezeichnen und unter Säure (1 2 3) z. B. eine Säure verstehen, in der die entsprechenden Wasserstoffe durch Carboxyl vertreten sind.

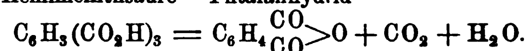
Von sämtlichen bekannten Säuren zeigt nur die Mellithsäure dieselbe Eigenschaft, sich beim Erhitzen unter Verlust von zwei Kohlensäuren zu zersetzen. Da nun von den drei dreibasischen Säuren nur eine sich ebenso verhält, so muß sie eine größere Ähnlichkeit in der

Konstitution mit ihr haben, wie die beiden anderen. Die Trimesinsäure ist die Säure (1 3 5), es bleiben also nur (1 2 3) und (1 2 4) zur Auswahl übrig. (1 2 3) hat, wie mir scheint, eine größere Ähnlichkeit mit (1 2 3 4 5 6) als (1 2 4), in dem einen Fall sind drei benachbarte, in dem anderen zweimal drei benachbarte Wasserstoffe vertreten, und beide zerfallen, indem ein Drilling von benachbarten Carboxylen immer eine Kohlensäure verliert:

Mellithsäure Pyromellithsäureanhydrid



Hemimellithsäure Phtalanhydrid



Untersucht man, in wieviel Fällen sonst noch drei benachbarte Carboxyle vorkommen können, so ergibt sich, daß dies nur bei der fünfbasischen und einer vierbasischen möglich ist, also gerade bei den beiden Säuren, die noch nicht erhalten worden sind. Da nun die Darstellung der Säuren immer bei höherer Temperatur stattfindet, so ist es leicht erklärlich, daß man diese Säuren, welche die in der Hitze unbeständige Gruppe (1 2 3) enthalten, nicht hat auffinden können. Zersetzt sich ja auch von der dreibasischen (1 2 3) Säure bei der Bereitung immer der größte Teil in Phtalsäure, so daß die Ausbeute unbedeutend ist.

Stimmt man diesen Betrachtungen bei, so kann man mit Hilfe der bekannten Tatsachen die Konstitution sämtlicher Säuren feststellen. Durch Fittigs schöne Untersuchungen weiß man nämlich, daß die Trimesinsäure abwechselnde Wasserstoffe ersetzt enthält, also Säure (1 3 5) ist, und daß aus derselben durch Abspaltung von CO_2 Isophtalsäure entsteht, die danach nur (1 3) sein kann. Für die Terephtalsäure bleibt daher nur (1 4) übrig, da die Phtalsäure nach Graebe (1 2) ist. Da nun Trimesinsäure (1 3 5) und Hemimellithsäure (1 2 3) ist, so bleibt für die Trimellithsäure nur (1 2 4) übrig.

Für die durch Erwärmen zersetzbare noch unbekannte vierbasische Säure haben wir die Stellung (1 2 3 5) aufgestellt, die Isopyromellithsäure muß ferner (1 2 3 4) sein[1]), da (1 2 3) aus ihr entsteht und dies unmöglich wäre, wenn sie die noch übrige Anordnung (1 2 4 5) hätte. Diese letztere bliebe für die Pyromellithsäure übrig, die dadurch sich als doppelte Phtalsäure (1 2) charakterisierte, was mit dem Verhalten derselben auch völlig übereinstimmt.

---

[1]) In dieser beständigen Säure ist allerdings auch die Gruppe (1 2 3) enthalten, vielleicht wirkt aber die Nähe des in 4 befindlichen Carboxyls so, daß sie doch beständig ist, indem 1 2 und 3 4 Anhydrid bilden. Es ist dies der schwache Punkt der Theorie, da man von der Mellithsäure dasselbe sagen könnte.

In der fetten Gruppe ist übrigens eine Erscheinung bekannt, welche mit dem Verhalten der Hemimellithsäure übereinstimmt. Die Malonsäure und die Isobernsteinsäure zersetzen sich ebenfalls beim Erhitzen unter Bildung von Kohlensäure, Essig- und Propionsäure. Beide enthalten zwei Carboxyle an einem Kohlenstoff, während die Bernsteinsäure zwei Carboxyle mit zwei benachbarten Kohlenstoffen verbunden hat, die beim Erhitzen ein Anhydrid geben. Man könnte dies so zusammenfassen: „In der fetten Gruppe sind die Säuren in der Hitze beständig, welche zwei Carboxyle an zwei benachbarten oder noch entfernteren Kohlenstoffatomen enthalten, unbeständig aber die, welche zwei Carboxyle an einem Kohlenstoff enthalten. In der aromatischen Gruppe sind alle Formen beständig mit Ausnahme derjenigen, wo drei Carboxyle an drei benachbarten Kohlenstoffatomen liegen." Unter welchen Umständen Anhydridbildung erfolgt, ist eine Frage, die sich hieran anschließt, und die ich noch weiter verfolgen will.

Für die drei Reihen der Substitutionsprodukte des Benzols durch zwei Elemente hat man die Namen Ortho-, Meta- und Para- eingeführt, und diese Reihen entsprechen wahrscheinlich den Stellungen (1 2) (1 3) und (1 4). Wenn man diese Bezeichnung auf die Substitution durch drei Elemente ausdehnen will, so kann man von dem Grundsatze ausgehen, die gedrängteste Stellung (1 2 3) mit Ortho, die weitere (1 2 4) mit Meta und die lockerste (1 3 5) mit Para zu bezeichnen. Verfährt man bei den vierfachen Substitutionen ebenso mit den unersetzt bleibenden Wasserstoffen, so hat man für (1 2 3 4) den Namen Ortho, für (1 2 3 5) den Namen Meta und für (1 2 4 5) den Namen Para. Danach bekommt man folgende Übersicht für alle Säuren, die aus Benzol und Kohlensäure entstehen:

	Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
$C_6(CO_2H)_6$ . . .	1 2 3 4 5 6 Benzolhexacarbonsäure Mellithsäure	—	—
$C_6H(CO_2H)_5$ . .	1 2 3 4 5 Benzolpentacarbonsäure unbekannt	—	—
$C_6H_2(CO_2H)_4$ . .	1 2 3 4 Benzolorthotetracarbonsäure Isopyromellithsäure	1 2 3 5 Benzolmetatetracarbonsäure unbekannt	1 2 4 5 Benzolparatetracarbonsäure Pyromellithsäure

	Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
	1 2 3	1 2 4	1 3 5
$C_6H_3(CO_2H)_3$ . .	Benzolorthotricarbonsäure	Benzolmetatricarbonsäure	Benzolparatricarbonsäure
	Hemimellithsäure	Trimellithsäure	Trimesinsäure
	1 2	1 3	1 4
$C_6H_4(CO_2H)_2$ . . .	Benzolorthodicarbonsäure	Benzolmetadicarbonsäure	Benzolparadicarbonsäure
	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure
	1		
$C_6H_5CO_2H$ . . .	Benzolcarbonsäure	—	—
	Benzoesäure		

Die obige Auseinandersetzung macht nur den Anspruch, als ein vorläufiger Versuch zu gelten. Ich bin bemüht, weiteres Material für die Diskussion der relativen Stellung der Carboxyle zu sammeln.

---

53. Über die Mellithsäure.

Erste Abhandlung.

(Berlin; Lieb. Ann. Suppl. 7, 1 [1870].)

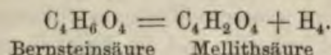
Klaproth entdeckte im Jahre 1799 die Mellithsäure im Honigstein und verglich sie mit den Pflanzensäuren. Näher auf die Natur dieser Säure einzugehen, war ihm damals natürlich nicht möglich; wir verdanken ihm aber einen Versuch, der, ihm selbst unverständlich, einem späteren Forscher den Weg hätte weisen können.

Klaproth unterwarf nämlich den Honigstein der trockenen Destillation und erhielt dabei Kohlensäure, ein Gas, das nach seiner Beschreibung Kohlenoxyd gewesen, eine große Menge Wasser, welches einen sanften blumenartigen Wohlgeruch, mit dem Geruch nach bitteren Mandeln gemischt, besaß, und einen Tropfen Öl, der ebenfalls diesen Geruch, nur in etwas schwächerem Grade zeigte. In der Retorte blieb kohlehaltige Tonerde zurück. Wiederholt man diesen Versuch, so überzeugt man sich leicht, daß der von Klaproth beobachtete Geruch ganz mit dem des Benzols übereinstimmt, welches durch trockene Destillation der Benzoesäure mit Kalk erhalten wird und mit Diphenyl, Bittermandelöl und vielleicht noch anderen Produkten verunreinigt ist.

Wöhler schloß sich bei seinen Untersuchungen über die Mellithsäure der Ansicht Klaproths an, daß sie eine Art von Pflanzensäure wäre, und suchte den eigentümlichen Geruch, der bei der Destillation

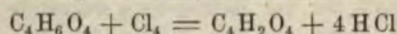
des Honigsteins auftritt und der gar keine Ähnlichkeit mit dem brenzlichen Geruche besitzt, den man bei der Destillation der Pflanzensäuren bemerkt, durch eine Verunreinigung des Honigsteins zu erklären. Er sagt[1]): der Honigstein enthält, wie schon Klaproth bemerkt, einen harzartigen Stoff, der die Ursache des aromatischen Geruches beim Verbrennen des Honigsteins ist und der von diesem mit in die Salze übergeht. Obgleich nun die Salze der Mellithsäure außerordentlich leicht rein und farblos erhalten werden können und keine Spur von Harz festhalten, so forschte man bei den späteren Untersuchungen dem Auftreten des aromatischen Geruches bei der trockenen Destillation doch nicht weiter nach, sondern suchte experimentell und theoretisch nur den Zusammenhang der Säure mit den Pflanzensäuren, speziell mit der Bernsteinsäure, nachzuweisen.

Liebig und Wöhler[2]) gelangten durch genaue Analysen zu der Ansicht, daß die Mellithsäure die Formel $C_4H_2O_4$ besitzt und sich von der Bernsteinsäure nur durch einen Mindergehalt von 4 At. Wasserstoff unterscheidet:



$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} = \underset{\text{Mellithsäure}}{C_4H_2O_4} + H_4.$$

Hierfür fanden sie in der Ähnlichkeit des Verhaltens beider Säuren, besonders aber in dem gemeinschaftlichen Vorkommen derselben in den Braunkohlen eine kräftige Stütze, welche ihnen den Mut gab, den für die damalige Zeit kühnen Versuch anzustellen, durch Einwirkung von Chlor die Bernsteinsäure in Mellithsäure zu verwandeln. Sie erwarteten dabei folgende Gleichung verwirklicht zu sehen:



$$C_4H_6O_4 + Cl_4 = C_4H_2O_4 + 4\,HCl$$

und schrieben das negative Resultat nur dem Umstande zu, daß das Chlor unter den eingehaltenen Bedingungen gar nicht auf die Bernsteinsäure einwirkte. So blieben sie unbeirrt in ihrer Meinung und alle Chemiker mit ihnen, obgleich schon im Jahre 1851 Versuche von Erdmann bekannt wurden, die einen deutlichen Fingerzeig gaben, daß die Mellithsäure nicht zu der Gruppe der Bernsteinsäure, sondern zu den aromatischen Substanzen gehört.

Erdmann bemerkt in seiner Arbeit über die Pyromellithsäure[3]), daß beim Glühen mellithsaurer Salze ein eigentümlicher, gewürzhafter, einnehmender Geruch auftritt, der an Cumarin und Spiräaöl erinnert. Infolge davon unterwarf er eine beträchtliche Menge von mellithsaurem Kupferoxyd der trockenen Destillation und erhielt ein Öl, welches nach Bittermandelöl oder Zimtöl roch, aber beim Stehen an der Luft keine Benzoesäure abschied. Außerdem bekam er eine geringe Menge einer festen Substanz, für die er die Zusammensetzung $C_{14}H_7O_3$ fand. Er verglich diese Produkte mit den von Ettling und Stenhouse bei der

[1]) Pogg. Ann. 7, 235. — [2]) Pogg. Ann. 18, 161. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 440.

Destillation des benzoesauren und salicylsauren Kupfers erhaltenen Produkten. Erdmann erhielt endlich bei der Destillation des mellithsauren Kalks nur sehr geringe Mengen eines riechenden Dampfes.

Der Wahrheit am nächsten kam Gerhardt, welcher in seinem Lehrbuch III, 839 die Formel der Pyromellithsäure, $C_{10}H_2O_8$, von Erdmann in die richtige $C_{20}H_6O_{16}$ [1]) verwandelte und ihre Bildung aus der Mellithsäure durch folgende Gleichung erklärte:



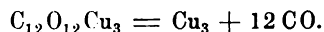
$$3\,C_8H_2O_8 = 2\,C_2O_4 + C_{20}H_6O_{16}.$$

Hätte er einen Schritt weiter getan und die Mellithsäureformel selbst verdreifacht, so würde er die Konstitution dieser Säure erkannt haben.

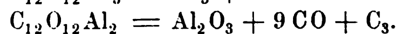
Der Grund, weshalb Erdmann die Mellithsäure nicht als eine aromatische Substanz erkannt hat, obgleich er bei der Destillation des Kupfersalzes aromatische Substanzen erhalten hatte, lag darin, daß er die Salze für sich allein destillierte. Ein neutrales mellithsaures Salz enthält außer im Kristallwasser keinen Wasserstoff, es kann also auch bei der Destillation keine wasserstoffhaltigen Substanzen liefern. Erdmann hatte dies wohl bemerkt und die Entstehung der Destillationsprodukte des Kupfersalzes einem geringen Wassergehalte zugeschrieben: aber er hatte versäumt, dem Salze bei der Destillation einen Körper hinzuzufügen, der imstande ist, den nötigen Wasserstoff zu liefern. Hierzu können Kalkhydrat oder Natronkalk dienen. Destilliert man ein mellithsaures Salz oder Mellithsäure, mit diesen Substanzen gemengt, so geschieht das, was Erdmann erreichen wollte, es bildet sich der Kohlenwasserstoff, der der Mellithsäure zugrunde liegt: das Benzol.

Auch bei der Destillation des Honigsteins und des mellithsauren Kalks bildet sich dieser Körper infolge des Wassergehaltes der Salze, aber nur in so geringer Menge, daß er bei seiner großen Flüchtigkeit der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist.

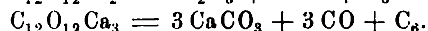
Das Verhalten der mellithsauren Salze beim Erhitzen wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt, in denen ich mich der Formel $C_{12}O_{12}H_6$ für die Mellithsäure bedienen werde, deren Begründung weiter unten erfolgen wird. Beim Erhitzen eines mellithsauren Salzes treten, je nach der Natur des Metalles, welches als Metalloxyd oder kohlensaures Salz zurückbleiben kann, und abgesehen von sekundären Zersetzungen, folgende Produkte auf.



$$C_{12}O_{12}Cu_3 = Cu_3 + 12\,CO.$$



$$C_{12}O_{12}Al_2 = Al_2O_3 + 9\,CO + C_3.$$

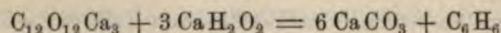


$$C_{12}O_{12}Ca_3 = 3\,CaCO_3 + 3\,CO + C_6.$$

Anstatt des Kohlenoxyds bildet sich in wechselnden Mengen auch Kohlensäure und freie Kohle. Bei Gegenwart von Kalkhydrat ist dagegen die Zersetzung des mellithsauren Kalks folgende:

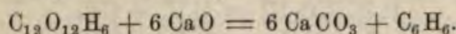
---

[1]) $C = 6$, $O = 8$, $H = 1$.



$$C_{12}O_{12}Ca_3 + 3\,CaH_2O_2 = 6\,CaCO_3 + C_6H_6$$

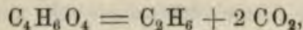
oder bei Anwendung eines Gemenges von Mellithsäure und Kalk:

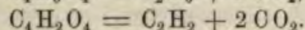


$$C_{12}O_{12}H_6 + 6\,CaO = 6\,CaCO_3 + C_6H_6.$$

Jetzt sind die Beobachtungen, welche die verschiedenen Forscher beim Erhitzen mellithsaurer Salze gemacht haben, vollständig aufgeklärt: das blumenartig riechende Öl, welches Klaproth bei der Destillation des Honigsteins erhalten, und das er und Wöhler der Beimengung eines harzigen Körpers zugeschrieben, die Nebenprodukte, die Erdmann bei der Destillation des mellithsauren Kupfers erhalten, und die riechenden Dämpfe, die er beim Erhitzen des mellithsauren Kalks beobachtet hat, sind entweder Benzol, oder aldehyd- und acetonartige Derivate desselben gewesen, gerade wie man bei der Destillation des benzoesauren Kalks Benzophenon erhält, während Benzoesäure, mit überschüssigem Kalk geglüht, Benzol liefert.

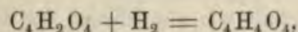
Der erste Versuch, den ich mit der Mellithsäure angestellt habe, war das Erhitzen derselben mit Natronkalk. Es bildete sich dabei eine reichliche Menge von Benzol, welches den richtigen Siedepunkt zeigte und, in Anilin verwandelt, die bekannten Reaktionen gab. Nach der damals allgemein angenommenen Formel $C_4H_2O_4$ mußte ich das Auftreten von Acetylen erwarten, ebenso wie durch Glühen von Bernsteinsäure mit Kalk Äthylwasserstoff erhalten wird:

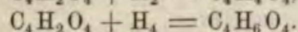




$$C_4H_6O_4 = C_2H_6 + 2\,CO_2,$$
$$C_4H_2O_4 = C_2H_2 + 2\,CO_2.$$

Als ich daher Benzol bekam, dachte ich zuerst, es sei in der hohen Temperatur eine Kondensation des Acetylens eingetreten, wie sie Berthelot kurze Zeit vorher beim längeren Glühen dieses Gases beobachtet hatte. Wenn dieses der Fall gewesen wäre, so hätte die Mellithsäure bei der Reduktion entweder ein Isomeres der Fumarsäure oder Bernsteinsäure liefern müssen:



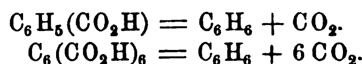


$$C_4H_2O_4 + H_2 = C_4H_4O_4,$$
$$C_4H_2O_4 + H_4 = C_4H_6O_4.$$

Als die Mellithsäure mit Natriumamalgam behandelt wurde, entstand aber eine Säure, welche sich in der Hitze nicht verflüchtigte, sondern wie Zucker verkohlte und dabei auch einen Geruch nach verbranntem Zucker entwickelte. Die Mellithsäure mußte danach eine viel kompliziertere Zusammensetzung besitzen, und es wurde wahrscheinlich, daß die Produkte ihrer Zersetzung mit Natronkalk nicht infolge einer Kondensation entstanden, sondern daß sie Bruchstücke eines einzigen Moleküls seien. Nach dieser Annahme ist die einfachste Formel der Mellithsäure $C_{12}O_{12}H_6$, sie ist ein Benzol, in welchem alle Wasserstoffe durch die Gruppe Carboxyl $CO.OH$ ersetzt sind.

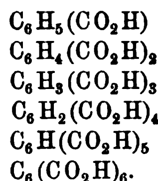
Sie tritt durch die Formel $C_6(CO_2H)_6$ an die Seite der Benzoe-

säure, und ihre Zersetzung durch glühenden Kalk entspricht durchaus dem Zerfallen der Benzoesäure in Benzol und Kohlensäure:



$$C_6H_5(CO_2H) = C_6H_6 + CO_2.$$
$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_6 + 6\,CO_2.$$

Sie ist ferner das Endglied einer Reihe von Säuren, von denen schon mehrere bekannt sind, der sogenannten aromatischen Säuren, die durch Eintritt von einem oder von mehreren Carboxylen an die Stelle eines Wasserstoffatoms im Benzol entstehen:

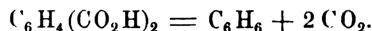


$$C_6H_5(CO_2H)$$
$$C_6H_4(CO_2H)_2$$
$$C_6H_3(CO_2H)_3$$
$$C_6H_2(CO_2H)_4$$
$$C_6H(CO_2H)_5$$
$$C_6(CO_2H)_6.$$

Diese Reihe deutet schon von selbst den Weg an, welchen man zur Untersuchung der Mellithsäure einschlagen muß: gerade wie diese Säure durch die Wirkung des Kalks bei Glühhitze 6 Mol. Kohlensäure verliert und in Benzol verwandelt wird, so muß sie durch gelinderes Eingreifen auch nur ein bis fünf Kohlensäure abgeben und so die ganze Reihe von Säuren liefern können, welche durch den Eintritt von Carboxyl in das Benzol entstehen. Auf diese Weise wird man nicht nur von der sechsbasischen Säure stufenweise bis zur einbasischen hinabsteigen, man wird auch alle möglichen isomeren Säuren erhalten, weil alle Wasserstoffe des Benzols durch Carboxyle ersetzt sind, und weil ein jedes Carboxyl in willkürlicher Reihenfolge durch ein Wasserstoffatom verdrängt werden kann.

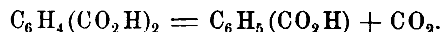
Für die Lösung dieser Aufgabe bot sich ein treffliches Vorbild in der Geschichte der Phtalsäure dar, welche von allen carboxylreicheren Säuren der Reihe am besten untersucht ist, auch am meisten mit dem Verhalten der Mellithsäure übereinstimmt.

Die Phtalsäure zerfällt wie alle Glieder der Reihe beim Glühen mit Kalk in Benzol und Kohlensäure:



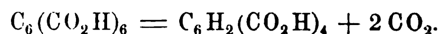
$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2\,CO_2.$$

Erhitzt man aber ihr Kalksalz vorsichtig, so wird nur eine Kohlensäure abgespalten und Benzoesäure erzeugt:



$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_5(CO_2H) + CO_2.$$

Dieser Zersetzung entspricht durchaus das Verhalten der Mellithsäure, nur daß diese zwei Kohlensäure verliert und die vierbasische Pyromellithsäure liefert:

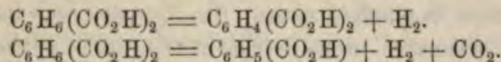


$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_2(CO_2H)_4 + 2\,CO_2.$$

Vielleicht gelingt es, durch Abänderung der Bedingungen auf diesem Wege noch andere Säuren zu erhalten, ich habe ihn aber nicht

weiter verfolgt, weil eine andere Methode zahlreiche und überraschende Resultate brachte.

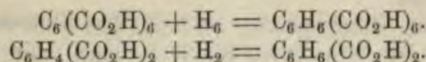
Graebe und Born haben in ihrer Arbeit über die Hydrophtalsäure [1]) gezeigt, daß diese Säure, welche durch Addition von 2 H zur Phtalsäure entsteht, durch die verschiedensten Einflüsse, durch Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure, mit Fünffachchlorphosphor und mit Brom, oder durch Bildung des Äthers zwei verschiedene Zersetzungen erfährt, indem sie entweder nur den Wasserstoff wieder abgibt, oder mit diesem zugleich eine Kohlensäure verliert:



$$C_6H_6(CO_2H)_2 = C_6H_4(CO_2H)_2 + H_2.$$
$$C_6H_6(CO_2H)_2 = C_6H_5(CO_2H) + H_2 + CO_2.$$

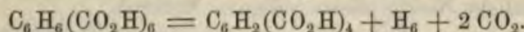
Die Reaktion, welche durch die zweite Gleichung sich ausdrückt, findet auch bei dem Reduktionsprodukt der Mellithsäure statt und gestattet die Lösung der gestellten Aufgabe in umfassender Weise.

Die Mellithsäure nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam 6 At. Wasserstoff auf, also für jedes Carboxyl eines, gerade wie die zweibasische Phtalsäure 2 At. Wasserstoff bindet:



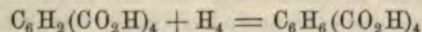
$$C_6(CO_2H)_6 + H_6 = C_6H_6(CO_2H)_6.$$
$$C_6H_4(CO_2H)_2 + H_2 = C_6H_6(CO_2H)_2.$$

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure verliert die Hydromellithsäure die sechs aufgenommenen Wasserstoffe und zugleich 2 CO_2, indem eine vierbasische Säure, die Isopyromellithsäure, entsteht:



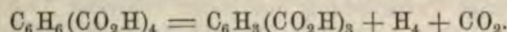
$$C_6H_6(CO_2H)_6 = C_6H_2(CO_2H)_4 + H_6 + 2\,CO_2.$$

Die Isopyromellithsäure nimmt nun wieder für ein jedes Carboxyl 1 H, im ganzen also 4 H auf:



$$C_6H_2(CO_2H)_4 + H_4 = C_6H_6(CO_2H)_4$$

und diese Hydroisopyromellithsäure gibt beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure die dreibasische Hemimellithsäure:



$$C_6H_6(CO_2H)_4 = C_6H_3(CO_2H)_3 + H_4 + CO_2.$$

Diese letztere würde gewiß von neuem Wasserstoff aufnehmen und dann beim Behandeln mit Schwefelsäure eine zweibasische Säure geben; dieser Umweg ist aber nicht notwendig, da sie schon beim Erhitzen für sich in Phtalsäure und Benzoesäure zerlegt wird. Neben diesen Säuren treten bei der ersten Behandlung mit Schwefelsäure Trimesinsäure und bei der zweiten Isophtalsäure auf.

Bei der eben beschriebenen Kette von Reaktionen werden die Carboxyle in einer bestimmten Reihenfolge aus der Mellithsäure herausgenommen; es ist dies aber nicht der einzige Weg, welcher von der sechsbasischen Säure bis zur einbasischen führt. Erhitzt man die Mellithsäure, so destilliert Pyromellithsäure über, die mit der Isopyromellith-

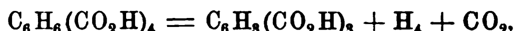
[1]) Lieb. Ann. **142**, 330.

säure isomer ist; diese, mit Natriumamalgam behandelt, nimmt wie die Isosäure 4 H auf:



$$C_6H_2(CO_2H)_4 + H_4 = C_6H_6(CO_2H)_4$$

und die entstandene Hydropyromellithsäure gibt, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, die mit der Hemimellithsäure isomere Trimellithsäure:



$$C_6H_6(CO_2H)_4 = C_6H_3(CO_2H)_3 + H_4 + CO_2,$$

die selbst gewiß von neuem Wasserstoff aufnehmen und dann von Schwefelsäure zersetzt werden würde. Als Nebenprodukt tritt bei der letzten Reaktion Isophtalsäure auf. Die Aufgabe, von der Mellithsäure bis zu den bekannten aromatischen Säuren durch aufeinanderfolgende Abspaltung von Kohlensäuremolekülen hinabzusteigen, ist also gelöst, und damit der Beweis geliefert, daß die Mellithsäure wirklich eine Benzolhexacarbonsäure, d. h. ein Benzol ist, in welchem alle Wasserstoffatome durch die Gruppe Carboxyl ersetzt sind.

Ehe ich zur Beschreibung der Versuche übergehe, welche zu den obigen Betrachtungen geführt haben, muß ich noch eine Pflicht der Dankbarkeit erfüllen.

Die vorliegende Untersuchung verdankt ihre Entstehung dem Umstande, daß Herr Dr. Scheibler die Güte hatte, mir eine Quantität Mellithsäure zur Disposition zu stellen. Da diese zur ausführlichen Untersuchung nicht ausreichte, wandte ich mich mit der Bitte um Unterstützung an die Besitzer von Honigstein und empfing infolge davon eine beträchtliche Menge dieses seltenen Minerals.

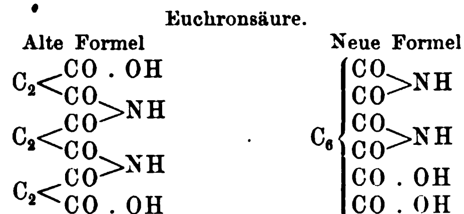
Zu besonderem Danke bin ich den Herren Geheimerat G. Rose und Direktor Hauchecorne in Berlin, Geheimerat Erdmann in Leipzig, Professor Lissenko in Petersburg und Hermann in Frankenhausen verpflichtet. Trotz dieser freundlichen Gaben wäre ich aber doch nicht imstande gewesen, den vorliegenden Teil der Untersuchung, welcher besonders viel Material erfordert, zu Ende zu führen, wenn ich nicht durch die gütige Vermittelung des Herrn Professor Trautschold in Moskau in den Besitz einer sehr beträchtlichen Menge von russischem Honigstein gekommen wäre.

Mellithsäure, $C_{12}O_{12}H_6$.

Die Formel $C_4H_2O_4$, welche man bisher der Mellithsäure gab, gehört der Acetylendicarbonsäure an, welche noch nicht dargestellt ist. In dieser Säure binden zwei Kohlenstoffatome, welche untereinander wie im Acetylen zusammenhängen, je ein Carboxyl: $C_2(CO_2H)_2$. Vergleicht man diese Formel mit der der Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$, so sieht man, daß die alte nur ein Bruchstück der neuen ist und daß man von der unbekannten Acetylensäure zur Mellithsäure nur denselben Schritt zu tun hat wie vom Acetylen zum Benzol. Die Stellung der Carboxyle ist in beiden die gleiche, ein jedes ist mit einem Kohlenstoff verbunden.

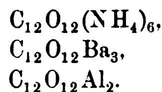
der selbst nur wieder mit Kohlenstoff in Verbindung steht. Und es ist vielleicht nicht unmöglich, auch experimentell von der Acetylencarbonsäure zur Benzolcarbonsäure aufzusteigen, wenn es gelingt, die Säure in derselben Weise zu kondensieren, wie es nach Berthelot bei dem Kohlenwasserstoff möglich ist.

Die Untersuchungen über die Mellithsäure haben sich beinahe ganz auf das Studium der Salze und Amide beschränkt. Bei beiden Klassen von Derivaten ist es sehr schwer zu entscheiden, ob die Formel $C_4H_2O_4$ oder $C_{12}H_6O_{12}$ besser mit den Tatsachen stimmt. Betrachtet man z. B. das saure Ammoniaksalz $C_{12}O_{12}H_4(NH_4)_2$, so kann dasselbe auch ebensogut aufgefaßt werden als $C_4O_4(NH_4)_2 + 2\,C_4O_4H_2$, entsprechend den übersauren oxalsauren Salzen, und bei den Salzen mehrwertiger Metalle hört die Möglichkeit der Unterscheidung ganz auf. Die Amide eignen sich schon besser zur Feststellung der Formel, indessen ließen sich die bekannten doch ziemlich ungezwungen mit der alten vereinigen. So war man z. B. bei der Euchronsäure genötigt, von 3 Mol. Mellithsäure auszugehen, also von der Menge Substanz, welche für uns das Molekül ausdrückt, und half sich dadurch, daß die Verbindung der drei Gruppen durch Stickstoff vermittelt wurde. Die Zusammenstellung der alten und der neuen Formel der Euchronsäure wird dies für diesen und für alle ähnlichen Fälle deutlich machen:



Die Salze der Mellithsäure müssen überaus zahlreich und kompliziert sein, da die Mellithsäure eine sechsbasische Säure ist. Man hat aus diesem Grunde bei dem Studium der Salze sehr große Schwierigkeiten gefunden; so war es in den meisten Fällen unmöglich, durch doppelte Zersetzung reine Salze zu erhalten, der Niederschlag z. B., den Bleizucker mit mellithsaurem Ammoniak erzeugt, ist stets ammoniakhaltig, und beim Fällen mit Kupfervitriol bleiben sogar 2 Mol. Ammoniak in dem Niederschlage zurück. Der himmelblaue Niederschlag hat nämlich die Zusammensetzung $C_{12}O_{12}Cu_2(NH_4)_2$ und liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff das oben besprochene saure Salz $C_{12}O_{12}H_4(NH_4)_2$.

Die neutralen Salze mit ein-, zwei- und dreiwertigen Metallen haben folgende Formeln:



$$C_{12}O_{12}(NH_4)_6,$$
$$C_{12}O_{12}Ba_3,$$
$$C_{12}O_{12}Al_2.$$

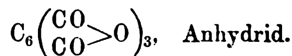
Von den sauren führe ich folgende an:

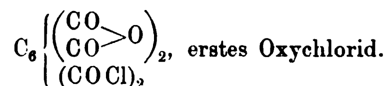
$C_{12}O_{12}H_4(NH_4)_2$, Erdmann und Marchand.
$C_{12}O_{12}H_3K_3$. Wöhler.
$C_{12}O_{12}H_2Cu_2$, Erdmann und Marchand.

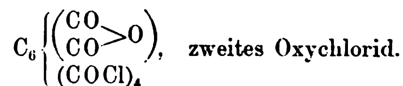
Die Äthyl- und Methyläther:

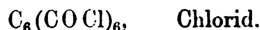
$$C_{12}O_{12}(CH_3)_6,$$
$$C_{12}O_{12}(C_2H_5)_6.$$

Äthersäuren gibt es in großer Anzahl. Das Chlorid wird von Hugo Müller[1]) als eine nichtflüchtige Substanz beschrieben. Dies ist aber ein Irrtum. Digeriert man Mellithsäure mit etwas mehr als der nötigen Menge Fünffachchlorphosphor in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler, erhält die flüssig gewordene Masse so lange im Sieden, bis sich alles klar gelöst hat, und destilliert dann das Phosphoroxychlorid und den überschüssigen Fünffachchlorphosphor in einem Luftstrom bei einer bis 180° steigenden Temperatur ab, so geht bei stärkerem Erhitzen das Chlorid als ein farbloses Öl über, welches beim Erkalten zu einer weichen kristallinischen Masse erstarrt. Das Chlorid ist in reinem Äther leicht löslich; in Wasser ist es unlöslich und zersetzt sich beim Kochen mit demselben langsam unter Bildung von Mellithsäure. Das Chlorid von Müller hat höchst wahrscheinlich noch ein Oxychlorid enthalten, von denen zwei existieren können, die in der Mitte zwischen dem Anhydrid und dem Chlorid stehen:

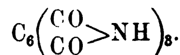

Anhydrid.


erstes Oxychlorid.


zweites Oxychlorid.


Chlorid.

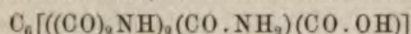
Noch größer ist die Komplikation bei den Amiden. Zwischen dem Amid $C_6[CO(NH_2)]_6$ und der Säure $C_6(CO.OH)_6$ stehen offenbar fünf Amidsäuren, von denen wahrscheinlich ebensoviel Isomere existieren wie von den Substitutionsprodukten des Benzols, im ganzen also zwölf. Durch Austritt von Ammoniak entsteht aus dem Amid das Imid, so z. B. das Paramid, welches das Triimid ist:



Zwischen diesem, der Säure und dem Amid sind wieder zahlreiche intermediäre Körper möglich, von denen zwei, die Paramidsäure und

[1]) Kekulé, Lehrbuch II, 405.

die Euchronsäure, bekannt sind. Der Zusammenhang dieser Substanzen ist wahrscheinlich folgender. Löst man Paramid in Ammoniak und zersetzt sogleich mit Salzsäure, so scheidet sich Paramidsäure,



$$C_6[((CO)_2NH)_2(CO.NH_2)(CO.OH)]$$

ab, indem eine Imidogruppe $(CO)_2NH$ unter Aufnahme von Wasser aufgelöst wird. Verliert dann die Amidogruppe $CO.NH_2$ unter Aufnahme von Wasser ein Ammoniak, so bildet sich eine zweite Säuregruppe, und man hat Euchronsäure, $C_6[((CO)_2NH)_2(CO.OH)_2]$. Das Euchron, welches durch Reduktion der Euchronsäure entsteht und sich an der Luft sogleich wieder dazu oxydiert, kann den so locker gebundenen Wasserstoff nur entweder mit dem Stickstoff oder mit dem Sauerstoff verbunden enthalten, da das Reduktionsprodukt der Mellithsäure, welches den Wasserstoff am Kohlenstoff sitzend enthält, wie weiter unten gezeigt werden wird, sehr beständig ist. Betrachtet man den Stickstoff in der Gruppe $(CO)_2NH$, so befindet sich derselbe in einem Molekül, welches 8 At. Sauerstoff enthält, und es ist nicht unmöglich, daß die Gegenwart einer so großen Sauerstoffmenge den Stickstoff befähigt, mehr Wasserstoff aufzunehmen und die Gruppe $(CO)_2NH_2$ oder $(CO)_2NH_3$ zu bilden. Die Ammoniumgruppe $(CO)_2(NH_2)$, in der der Stickstoff mit vier Affinitäten gebunden ist, würde sich wahrscheinlich verdoppeln und unter Bildung eines Biammoniums $(NH_4)(NH_4)$ 2 Mol. Euchronsäure aneinanderketten. Wenn dagegen die Reduktion bis zur Bildung von $(CO)_2NH_3$ vorschritte, so würde die Gruppe NH_3 als zweiwertige auftreten und mit den beiden CO eine salmiakartige Verbindung $(CO)_2NH_3$ eingehen. Daß der Sauerstoff bei der Bildung des Euchrons reduziert wird, ist sehr unwahrscheinlich; es müßte dann die Gruppe CO in CH(OH) verwandelt werden, eine Reduktion, die bei den Säuren nur sehr schwierig auszuführen ist.

Hydromellithsäure, $C_{12}O_{12}H_{12}$.

Die Mellithsäure wird leicht von Natriumamalgam reduziert. Die Gegenwart von Ammoniak beschleunigt die Reaktion bedeutend und es scheint, als ob dies auch bei der Reduktion anderer Säuren stattfände. Man verfährt daher zur Darstellung der Hydromellithsäure folgendermaßen: In einem zylindrischen Gefäße übergießt man mellithsaures Ammoniak mit so viel Wasser, daß es gerade bedeckt ist, und fügt allmählich 4- bis 5 proz. Natriumamalgam hinzu. Solange noch Ammoniaksalz vorhanden ist, bildet sich voluminöses Ammoniumamalgam; später bleibt das Quecksilber unverändert. Wenn die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur schwach wird, erwärmt man gelinde im Wasserbade, bis das Amalgam gar nicht mehr wirkt. Man hat dabei nur zu beobachten, daß man etwas Wasser hinzufügen muß, wenn die Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt; sonst geht die Operation aber um so besser, je konzentrierter die Lösung ist. Nach etwa 14 Tagen

verhält sich das Amalgam auch bei ziemlich starker Erwärmung vollständig passiv; man verdünnt dann die Flüssigkeit, neutralisiert mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Das Bleisalz ist in reinem Wasser etwas löslich: man kann es daher nicht ohne Verlust vollständig auswaschen und tut besser, die Lösung der Säure noch einmal mit Blei zu fällen, wenn man sie ganz rein erhalten will. Beim Abdampfen bleibt die Hydromellithsäure als Sirup zurück, der allmählich zu undeutlichen, traubenzuckerähnlichen Kristallen erstarrt. Die farblosen Kristalle sind stark hygroskopisch, ohne jedoch zu zerfließen; sie lösen sich sehr leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit, ebenso in Alkohol, dagegen schwer in Äther. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz unter Wasserverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen sich unter Kohlensäureentwickelung bräunt und schließlich viel Kohle hinterläßt. Dabei entwickeln sich gelbe Dämpfe, die wie die bei der trockenen Destillation der Citronensäure zuletzt übergehenden Produkte riechen und sich zu wenigen, in Kali löslichen Öltropfen kondensieren.

Bei der Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff ist es beinahe unmöglich, die Säure frei von allem Rückstande zu erhalten. Es wurde daher zur Analyse die mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte konzentrierte Lösung mit Äther geschüttelt und der Äther verdampft. Diese Methode ist bei allen vielbasischen Säuren empfehlenswert, selbst wenn die Säure nur sehr wenig in Äther löslich ist, weil es die einzige ist, wonach es gelingt, die Substanz ganz frei von unorganischen Beimengungen zu erhalten, wenn man sie nicht sublimieren oder destillieren kann.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I.	0,4095 g	Substanz gaben	0,1292 H_2O	und	0,6137 CO_2.
II.	0,2185 „	„ „	0,0696 „	„	0,3290 „
III.	0,2656 „	„ „	0,0966 „	„	0,4002 „

Die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	II	III
C	41,37	41,18	41,06	41,07
H	3,45	3,56	3,54	4,03
O	—	—	—	—

Es haben sich also 6 At. Wasserstoff zur Mellithsäure hinzuaddiert.

Die Hydromellithsäure ist eine sechsbasische Säure. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erden und schweren Metalle teils löslich, teils unlöslich. Mehrere derselben besitzen die Eigenschaft, wie der citronensaure Kalk aus der Lösung durch Erwärmen gefällt zu werden und beim Erkalten sich wieder zu lösen.

Die Hydromellithsäure gibt mit essigsaurem Kalk in der Kälte keinen Niederschlag, die Flüssigkeit trübt sich aber beim Erwärmen und gibt einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. Essig-

saure Magnesia gibt weder in der Wärme noch in der Kälte einen Niederschlag; Alkohol fällt das Magnesiasalz zuerst in öligen Tropfen, dann in Flocken aus. Essigsaurer Baryt gibt einen flockigen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Essigsaures Zink gibt schon in der Kälte einen feinkörnigen, kristallinischen Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure sehr leicht löslich ist und aus der Lösung durch Erhitzen wieder gefällt wird. Essigsaures Mangan zeigt besonders gut die Eigenschaft, nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen einen Niederschlag zu geben, der sich in der Kälte wieder auflöst. Essigsaures Kupfer liefert einen flockigen, bläulichweißen Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure löslich ist; essigsaures Blei einen flockigen, weißen Niederschlag, der in reinem Wasser etwas, in Essigsäure leicht löslich ist; salpetersaures Silber fällt die Lösung nicht.

Das Ammoniaksalz der Hydromellithsäure bleibt beim Eindampfen als farbloser Firnis zurück, der sich sehr leicht in Wasser löst; ebenso das Natronsalz, welches mit wenig Wasser eine dicke, klebrige Flüssigkeit gibt, die gummiartig eintrocknet. Durch das Verhalten des Ammoniaksalzes läßt sich die Hydromellithsäure leicht von der Mellithsäure unterscheiden, da diese ein sehr leicht kristallisierendes Salz gibt.

Die Alkalisalze geben mit den Salzen der Erd- und schweren Metalle Niederschläge, die nicht charakteristisch sind und in der Regel Alkali enthalten.

Das Bleisalz, durch Eintragen einer heißen Lösung von Hydromellithsäure in eine kochende Lösung von essigsaurem Blei dargestellt, ist ein amorpher Niederschlag. Bei der Analyse gab es folgende Zahlen, nachdem es bei 150° getrocknet war:

I. 0,2695 g Substanz gaben 0,1735 Pb.
II. 0,2342 „ „ „ 0,1513 „
III. 0,381 „ „ „ 0,0255 H_2O und 0,2100 CO_2.

Die Formel $C_{12}O_{12}H_6Pb_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	14,95	—	—	15,0
H	0,62	—	—	0,74
Pb	64,45	64,39	64,47	—

Das ebenso aussehende Silbersalz gab folgende Zahlen:

0,4612 g Substanz gaben 0,0295 H_2O und 0,2501 CO_2.

Die Formel $C_{12}O_{12}H_6Ag_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	14,54	14,79
H	0,6	0,7

Der Äther der Hydromellithsäure bildet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Er ist ein dickflüssiges, in Wasser unlösliches Öl, das sich beim Erhitzen zersetzt. Es

destilliert dabei unter Gasentwickelung ein flüssiger und ein fester Körper über. Der feste kristallisiert in großen Prismen, die in warmem Alkohol leicht löslich sind und beim Erkalten sich daraus in feinen Nadeln abscheiden. Die Substanz schmilzt zwischen 128 und 130° und liefert Zahlen, die zwischen der Zusammensetzung des Äthers einer Benzoltri- und -tetracarbonsäure in der Mitte liegen, nämlich 60,44 C und 6,4 H. Die Formel $C_6H_2(CO_2C_2H_5)_4$ verlangt 59 C und 6 H und die Formel $C_6H_3(CO_2C_2H_5)_3$ verlangt 61 C und 6,1 H. Kalilauge zersetzt den Äther beim Erhitzen; Säuren scheiden daraus eine schwerlösliche Substanz aus, die offenbar ein Gemenge der entsprechenden drei- und vierbasischen Säuren ist. Der flüssige Teil des Destillats besteht aus Ätherarten wasserstoffreicherer Säuren, unter denen, dem Geruch nach zu urteilen, Hydrobenzoesäure ist.

Hydromellithsäure, mit Fünffachchlorphosphor und überschüssigem Phosphoroxychlorid längere Zeit erhitzt, löst sich unter geringer Bräunung auf. Zersetzt man das Phosphoroxychlorid mit Wasser, so scheidet sich eine gelbliche, schmierige Masse ab, die das Chlorid der Hydromellithsäure zu sein scheint. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen, wurde aber nicht weiter untersucht.

Oxydationsmittel wirken nur schwach auf die Hydromellithsäure ein. Übermangansaures Kali wirkt auf eine alkalische Lösung von Hydromellithsäure langsam ein. Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur langsam auf die Säure; die Flüssigkeit färbt sich dabei gelb, wahrscheinlich infolge der Bildung einer Nitrosubstanz.

In einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure beim Erwärmen auf, wird aber dadurch so gut wie gar nicht angegriffen. Die mit Wasser verdünnte und mit Ammoniak neutralisierte Flüssigkeit gab mit Kupfervitriol einen Niederschlag, der, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine sirupartige Säure vom Ansehen der Hydromellithsäure lieferte. Diese wurde in Bleisalz verwandelt und darin ein Bleigehalt gefunden, der dem des hydromellithsauren Bleies entspricht:

0,2540 g Substanz gaben 0,1655 metallisches Blei.

Die Formel $C_{12}O_{12}H_6Pb_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pb	64,45	65,15

Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure erleidet die Säure eine Umwandlung in die isomere Isohydromellithsäure; dasselbe findet beim längeren Stehen derselben statt. Eine Quantität, welche über ein halbes Jahr aufbewahrt worden war, fand sich fast ganz in diese Modifikation umgewandelt.

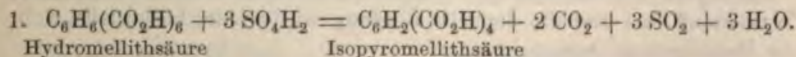
Brom wirkt in der Kälte nicht auf die Säure. Als dieselbe mit Wasser und 6 At. Brom in ein Rohr eingeschlossen und auf 130° erhitzt worden war, war das Brom nach kurzer Zeit verschwunden. Beim

Öffnen zeigte sich Druck; in der Flüssigkeit waren Nadeln vom Ansehen der Isohydromellithsäure abgeschieden. Die abfiltrierte Flüssigkeit hinterließ beim Verdampfen eine sirupartige Säure, welche sich wie unveränderte Hydromellithsäure verhielt. Beim Erhitzen verkohlte die Masse unter Entwickelung von Dämpfen, die nach Bromoform rochen; salpetersaures Silber gab in der ganz von Bromwasserstoff befreiten Masse einen Niederschlag von Bromsilber. Als die Substanz mit Kali gekocht und die Flüssigkeit dann schwach angesäuert wurde, extrahierte Äther eine leicht- und eine schwerlösliche Säure, die im Aussehen Ähnlichkeit mit Isopyromellith- und Trimesinsäure hatten. Das Verhalten des Broms gegen Hydromellithsäure ist danach folgendes: Es wird nicht der Wasserstoff abgespalten und Mellithsäure erzeugt, sondern es wirft sich das Brom auf einen kleinen Teil der Säure und zerstört dieselbe zum Teil, zum Teil erzeugt es bromhaltige Säuren, vielleicht auch eine geringe Menge von carboxylärmeren Benzolcarbonsäuren. Die dabei entstehende Bromwasserstoffsäure verwandelt einen Teil der Hydromellithsäure in die isomere Isohydromellithsäure.

Verhalten der Hydromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Erhitzt man ein Gemenge von Hydromellithsäure mit dem fünffachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, so entwickelt sich schon bei gelindem Erwärmen Kohlensäure und schweflige Säure. Man setzt das Erhitzen vorsichtig fort, bis bei einer dem Siedepunkt der Schwefelsäure nahen Temperatur keine Gasentwickelung stattfindet. Nach Beendigung der Operation, die bei größeren Mengen ein bis zwei Tage dauert, versetzt man die braune Flüssigkeit mit soviel Wasser, daß der anfangs gebildete graue Niederschlag wieder gelöst wird. Man schüttelt darauf mit Äther, destilliert den Äther ab und erhält so eine rötliche, warzig kristallinische Masse, die bis auf einen kleinen Teil leicht in Wasser löslich ist. Die lösliche Substanz ist Isopyromellithsäure, die unlösliche Trimesinsäure. Zur Entfernung des anhaftenden Farbstoffs bedient man sich in diesem und allen ähnlichen Fällen folgenden Verfahrens: Man neutralisiert die Säure mit Ammoniak, fällt mit Bleizucker, zersetzt das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, dampft auf ein kleines Volumen ein und extrahiert dann die mit wenig Schwefelsäure versetzte Lösung mit Äther. Ich werde dieses Verfahren im folgenden als Reinigung durch das Bleisalz bezeichnen.

Die Produkte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Hydromellithsäure sind danach Kohlensäure, eine vierbasische und eine dreibasische aromatische Säure, und die Reaktion läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

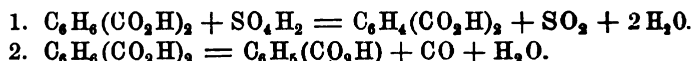


1. $C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,SO_4H_2 = C_6H_2(CO_2H)_4 + 2\,CO_2 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O.$
Hydromellithsäure — Isopyromellithsäure



2. $C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,SO_4H_2 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3\,CO_2 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O.$
Hydromellithsäure — Trimesinsäure

Graebe und Born beobachteten bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrophtalsäure die Bildung von Phtalsäure und Benzoesäure neben dem Auftreten von Kohlenoxyd nach folgenden Gleichungen:

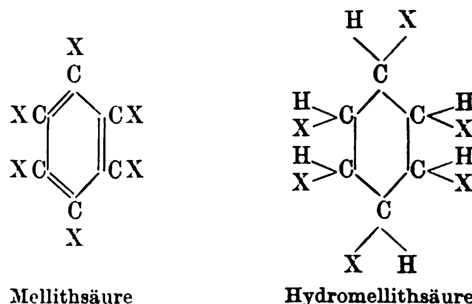


1. $C_6H_6(CO_2H)_2 + SO_4H_2 = C_6H_4(CO_2H)_2 + SO_2 + 2\,H_2O.$
2. $C_6H_6(CO_2H)_2 = C_6H_5(CO_2H) + CO + H_2O.$

Die durch die erste Gleichung ausgedrückte Regeneration der ursprünglichen Säure durch Wegnahme des hinzugetretenen Wasserstoffs findet wahrscheinlich auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure nebenher statt.

Die zweite Gleichung entspricht ganz dem Verhalten der Hydromellithsäure, nur daß bei dieser CO_2 gebildet wird, während die Hydrophtalsäure CO entwickelt. Der Grund dieser Verschiedenheit liegt, wie es mir scheint, in der größeren Leichtigkeit, mit der die Hydrophtalsäure zerfällt.

Im wesentlichen besteht also der Vorgang in beiden Fällen in der Wegnahme des Wasserstoffs und dem Austritte eines oder mehrerer Carboxyle, und damit ist man berechtigt, der Hydromellithsäure dieselbe Konstitution zuzuschreiben, welche die Hydrophtalsäure besitzt. Nach Graebe und Born kann man die Hydrophtalsäure betrachten als Dicarbonsäure eines Benzols, in welchem ein Paar mit zwei Affinitäten verbundene Kohlenstoffatome durch den Zutritt von 2 H gelockert sind. In ähnlicher Weise muß man annehmen, daß die Hydromellithsäure eine Hexacarbonsäure ist, abgeleitet von dem Kohlenwasserstoff C_6H_{12}, der durch Reduktion des Benzols entstanden, die sechs Kohlenstoffatome ringförmig, aber nur mit einer Affinität untereinander verbunden, enthält. Folgende Formel veranschaulicht die Beziehungen der Mellithsäure und der Hydromellithsäure, das Zeichen X bedeutet Carboxyl CO_2H:



Mellithsäure — Hydromellithsäure

Wirken Oxydationsmittel auf die Hydromellithsäure, so geht der Wasserstoff fort und die doppelte Bindung wird wieder hergestellt, d. h. die Benzolgruppe regeneriert.

Trimesinsäure, $C_9O_6H_6$.

Die in Wasser schwer lösliche Säure wurde durch das Bleisalz gereinigt und zeigte dann alle Eigenschaften, die Fittig von der Trimesinsäure angibt. In wässeriger Lösung mit Chlorbaryum versetzt, gab sie die prachtvollen Nadeln des sauren Barytsalzes. Fittig[1]) hat in diesem Salze 11,2 Proz. Kristallwasser, entsprechend 4 H_2O gefunden, nachdem es 48 Stunden über Schwefelsäure gestanden. Durch einen Zufall blieb das Salz acht Tage stehen und gab nur 4,3 Proz. H_2O, entsprechend $1^1/_2$ H_2O. Bei der Analyse gab dieses kalt getrocknete Salz:

0,2298 g Substanz gaben 0,3137 CO_2 und 0,0472 H_2O.

Zieht man 4,3 Proz. Wasser von der Substanz ab, so bleiben 0,2199 g Substanz, welche 0,3137 g CO_2 und 0,0472 — 0,00988 = 0,0373 g H_2O lieferten.

Die Formel Ba 2 ($C_9O_6H_5$) verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	38,9	38,9
H	1,8	1,88

Das bei 180° getrocknete Salz gab ferner:

0,1557 g Substanz 0,0652 schwefelsauren Baryt, entsprechend 24,6 Proz. Ba; die Formel Ba 2 ($C_9O_6H_5$) verlangt 24,68 Proz. Ba.

Isopyromellithsäure, $C_{10}O_8H_6$.

Der leicht lösliche Teil des durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydromellithsäure erhaltenen Produktes wurde mit wenig Wasser aufgenommen, von der schwer löslichen Trimesinsäure abfiltriert, die Flüssigkeit eingedampft und die Operation mehrere Male wiederholt. Nach der Reinigung durch das Bleisalz wurde die Säure so ganz rein erhalten.

Die Isopyromellithsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und reagiert und schmeckt scharf sauer. Die Lösung liefert beim Verdunsten und beim Abdampfen warzige Krusten, die in trockenem Äther schwer, in wässerigem leicht löslich sind. Der wässerigen Lösung entzieht Äther die Säure mit Leichtigkeit und hinterläßt sie beim Verdampfen in warzigen Krusten. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Säure leicht löslich, in verdünnter schwer; beim Eindampfen einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung scheidet sie sich in glänzenden, kurzen Nadeln ab. Sie treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure schon in der Kälte aus; Alkohol fällt aus der Lösung die Salze in Öltropfen. Der Schmelzpunkt liegt bei 238°. Erhitzt man sie in einem Glasröhrchen, so schmilzt sie, zieht sich als dickes Öl an den Wänden hinauf und erstarrt beim Erkalten sogleich kristallinisch. Mit der Lupe unterscheidet man in dieser Masse Nadeln und einzelne isolierte größere

---

[1]) Lieb. Ann. **147**, 306.

Kristalle oder salmiakähnliche Gebilde. Zu gleicher Zeit sublimiert ein Teil und bildet einen weißen Beschlag.

Die Säure gibt mit essigsaurer Magnesia weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag; auf Zusatz von Alkohol fällt das Salz in Öltropfen. Essigsaurer Kalk gibt im ersten Augenblick keine Fällung, nach kurzer Zeit bildet sich aber ein immer zunehmender kristallinischer Niederschlag, der aus feinen, zum Teil warzenförmig gruppierten Nadeln besteht und in überschüssiger Essigsäure sehr schwer löslich ist. Essigsaurer Baryt gibt einen flockigen, beim Kochen zu einem körnig kristallinischen Pulver zusammensinkenden Niederschlag, der in Essigsäure schwer löslich ist. Chlorbaryum gibt im ersten Moment eine Trübung, bald scheiden sich aber kleine, scharf ausgebildete Kristalle ab, die einen oktaedrischen Habitus haben und sehr leicht von den langen Nadeln des sauren trimesinsauren Baryums zu unterscheiden sind. Dieses Salz ist wasserfreies saures isopyromellithsaures Baryum, wie folgende Analyse zeigt:

0,2526 g Substanz gaben 0,0930 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $Ba\,2(C_{10}O_8H_5)$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,34	21,65

Chlorbaryum gibt mit der isomeren Pyromellithsäure ebenfalls einen Niederschlag, der aber aus kleinen, warzig und büschelförmig gruppierten Nadeln besteht. Hierdurch lassen sich beide Säuren auch von der Trimesinsäure unterscheiden, die mit Chlorbaryum einen Niederschlag von saurem trimesinsaurem Baryt gibt, der aus sehr feinen isolierten Nadeln besteht. Die genannten drei Säuren sind die einzigen, welche mit Chlorbaryum einen Niederschlag geben. Essigsaures Zink fällt die Lösung nicht; beim Kochen trübt sie sich, wird aber beim Erkalten wieder klar. Essigsaures Mangan gibt ebenfalls in der Kälte keine Fällung, beim Erhitzen aber einen körnig-kristallinischen, farblosen Niederschlag, der aus kleinen Nadeln besteht und beim Erkalten nicht verschwindet. Derselbe ist in überschüssiger Essigsäure auch beim Kochen schwer löslich. Essigsaures Kupfer gibt in verdünnten Lösungen in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Erhitzen einen feinkörnig-kristallinischen von bläulichweißer Farbe, der in Essigsäure leicht löslich ist. Bei Anwendung einer konzentrierten Lösung bildet sich der Niederschlag sogleich schon in der Kälte und nimmt beim Erhitzen zu. Essigsaures Blei gibt einen flockigen, weißen Niederschlag, der zu einem unkristallinischen Pulver beim Erwärmen zusammenfällt, leicht auszuwaschen und in überschüssiger Essigsäure selbst beim Kochen sehr schwer löslich ist. Salpetersaures Silber gibt keinen Niederschlag.

Die Isopyromellithsäure enthält kein Kristallwasser. Bei der Analyse gab sie folgende Zahlen:

I. 0,4483 g Substanz gaben 0,0985 H_2O und 0,7804 CO_2.
II. 0,2822 „ „ 0,0671 H_2O „ 0,4899 CO_2.
III. 0,2617 „ „, welche durch das Bleisalz gereinigt war, gaben 0,0610 H_2O und 0,4533 CO_2.

Die Formel $C_{10}H_6O_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	47,24	47,4	47,34	47,24
H	2,37	2,4	2,62	2,58

Die Säure ist also eine Tetracarbonsäure des Benzols und isomer mit der Pyromellithsäure. Ihre Formel ist $C_6H_2(CO_2H)_4$.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung der Säure mit Ammoniak, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Kristallen, die aus einem sauren Salze bestehen. Neutralisiert man vollständig, so löst sich alles auf, weil das neutrale Salz sehr leicht löslich ist; die Lösung kristallisiert beim Verdunsten. Dieselbe gibt mit Kalksalzen in der Kälte keinen, beim Erwärmen einen kristallinischen Niederschlag, mit einer nicht zu verdünnten Lösung von essigsaurem Zink in der Kälte keinen, wohl aber in der Wärme einen flockig sich zusammenballenden, beim Erkalten wieder verschwindenden Niederschlag. Konzentrierte Kupfervitriollösung gibt einen Niederschlag. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung einen weißen, aus kurzen, dicken Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich beim Kochen nicht, am Licht aber etwas färbt und beim Erhitzen verpufft.

Hydroisopyromellithsäure, $C_{10}O_8H_{10}$.

Die mit Ammoniak neutralisierte Isopyromellithsäure wurde ganz in derselben Weise mit Natriumamalgam behandelt, wie die Mellithsäure. Nach Beendigung der Reduktion, die sehr leicht von statten geht, wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die konzentrierte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen hinterbleibt die Säure als ein Sirup, der im Exsiccator langsam zu einer gummiartigen, unkristallinischen Masse eintrocknet. Zur Analyse wurde die Substanz bei 90° getrocknet, gepulvert und noch einmal wegen ihrer stark hygroskopischen Eigenschaft längere Zeit bei 90° getrocknet.

I. 0,2625 g Substanz gaben 0,1025 H_2O und 0,4479 CO_2.
II. 0,2785 „ „ „ 0,1099 H_2O „ 0,4779 CO_2.

Die Formel $C_{10}H_{10}O_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	46,51	46,53	46,7
H	3,9	4,3	4,3

Die Hydroisopyromellithsäure entsteht also aus der Isopyromellith-

säure durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen und ist wie diese eine vierbasische Tetracarbonsäure, aber abgeleitet von einem Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, der durch Addition von 4 H zum Benzol entsteht, so daß ihre Formel $C_6H_6(CO_2H)_4$ ist.

Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und wird daraus von Äther sehr leicht aufgenommen, während die Hydromellithsäure nur schwierig in Äther löslich ist. Die Säure schmilzt beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen unter Gasentwickelung ein öliges Destillat liefert, das in Wasser unlöslich, in Kalilauge aber löslich ist und nach Hydrobenzoesäure riecht. Es hinterbleibt nur ein geringer Rückstand.

Essigsaurer Baryt und Barytwasser geben in konzentrierter Lösung einen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen zunimmt und in viel Wasser löslich ist.

Essigsaures Mangan gibt in der Kälte keinen, beim Kochen aber einen Niederschlag, der schon bei geringer Abkühlung sich wieder löst.

Essigsaures Blei gibt einen amorphen, weißen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist.

Zur Analyse wurde das Salz durch Eintragen einer heißen Lösung der Säure in eine heiße Lösung von essigsaurem Blei dargestellt. Bei 150° getrocknet, ist es ein weißes, amorphes Pulver und gab folgende Zahlen:

0,2536 g Substanz gaben 0,1558 Pb.

Die Formel $C_{10}H_6Pb_2O_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pb	61,97	61,43

Salpetersaures Silber gibt mit der Säure keinen, mit dem Ammoniaksalz derselben einen weißen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich am Lichte schnell färbt und trocken erhitzt, erst braun wird und dann heftig verpufft. Bei 120° getrocknet, gab das Salz folgende Zahlen:

0,3946 g Substanz gaben 0,0396 H_2O und 0,2453 CO_2.

Die Formel $C_{10}H_6Ag_4O_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	17,49	17,0
H	0,87	1,11

Die Hydroisopyromellithsäure verhält sich im ganzen sehr ähnlich wie die Hydromellithsäure, besonders in den Eigenschaften ihrer Salze. Bei beiden Säuren sind diese letzteren so wenig charakteristisch, daß es schwer sein dürfte, sie danach zu erkennen.

Hervorzuheben ist die bei weitem geringere Kristallisationsfähigkeit und die größere Löslichkeit der Salze der Hydrosäuren im Vergleich zu denen der aromatischen Säuren.

Hydroisopyromellithsaures Silber liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl einen öligen Äther, der sich bei der Destillation ähnlich wie der Äther der Hydromellithsäure zersetzt und ein schmieriges, mit wenigen Kristallen gemengtes Produkt liefert, wahrscheinlich ein Gemenge von Äthern verschiedener aromatischer und Hydrosäuren.

Verhalten der Hydroisopyromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Beim Erhitzen mit 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure verhält sich die Hydroisopyromellithsäure ganz ähnlich wie die Hydromellithsäure. Es findet eine reichliche Gasentwickelung statt, zu gleicher Zeit sublimiert etwas Benzoesäure und eine reichliche Menge von Phtalsäureanhydrid. Das Sublimat wurde mit Wasser destilliert; es ging dabei Benzoesäure über, die den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Die zurückbleibende Flüssigkeit lieferte eine Säure, die bei 187° schmolz und dabei in den charakteristischen Nadeln des Phtalsäureanhydrids sublimierte, welche den Schmelzpunkt 129° zeigten. Es kann also kein Zweifel über die Identität dieser Säure mit der Phtalsäure herrschen.

Das Erhitzen mit der Schwefelsäure wurde so lange fortgesetzt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfand, die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert.

Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine braun gefärbte Masse zurück, die in Wasser zum Teil schwer löslich war. Diese wurde in viel heißem Wasser gelöst und mit Barytwasser versetzt. Es zeigte sich nun, daß drei Arten von Barytsalzen gebildet wurden, ein unlösliches, ein schwerlösliches und ein leichtlösliches. Um das unlösliche rein zu erhalten, wurde der Niederschlag lange Zeit mit heißem Wasser ausgewaschen und dann mit Schwefelsäure behandelt und die Säure mit Äther extrahiert. Die so erhaltene Substanz enthielt 48,1 Proz. C und 2,4 Proz. H, war also eine unreine, vierbasische Säure. Dies konnte nur wieder regenerierte Isopyromellithsäure sein, und in der Tat zeigte sie auch die Eigenschaft dieser Säure, durch Chlorbaryum in konzentrierter Lösung kristallinisch gefällt zu werden. Das so erhaltene Barytsalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und lieferte dann beim Extrahieren mit Äther eine Säure, die sich beim Erhitzen ganz wie Isopyromellithsäure verhielt, bei 238° schmolz und bei der Analyse auch dieselben Zahlen gab:

0,2325 g Substanz gaben 0,3952 CO_2 und 0,0523 H_2O.

Die Formel $C_{10}H_6O_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	47,24	47,0
H	2,4	2,5

Zur Gewinnung des leicht löslichen Barytsalzes wurde die von dem ersten Barytniederschlage abfiltrierte und die durch Auswaschen des-

selben erhaltene Flüssigkeit zusammen eingedampft, der Rückstand fein zerrieben und mit kaltem Wasser ausgezogen. Aus dem Auszuge fällte Salzsäure eine hellgelbe, flockige Substanz, die, in viel heißem Wasser gelöst, beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln herauskristallisierte. Die Analyse sowie ihr Verhalten zeigte, daß sie Isophtalsäure war:

0,2433 g Substanz gaben 0,5140 CO_2 und 0,0791 H_2O.

Die Formel $C_8H_6O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	57,82	57,6
H	3,67	3,7

Das mit kaltem Wasser ausgezogene, schwer lösliche Barytsalz enthält eine neue Säure, die noch mit Isopyromellithsäure und mit Isophtalsäure verunreinigt ist. Um sie davon zu befreien, wurde das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt und die wässerige Lösung noch einmal mit Barytwasser gefällt. Die aus dem Niederschlage abfiltrierte Säure enthielt nach der Analyse, die 50,9 Proz. C und 2,9 Proz. H gab, noch Isopyromellithsäure. Von dieser kann man sie leicht durch Salzsäure trennen; setzt man diese nämlich zu der konzentrierten wässerigen Lösung, so scheidet sich die neue Säure vollständig in schönen, farblosen Nadeln ab, während die Isopyromellithsäure gelöst bleibt.

Hemimellithsäure, $C_9O_6H_6$.

Die mit Salzsäure gefällte Substanz wurde mit Salzsäure ausgewaschen, bei 120° getrocknet, und gab folgende Zahlen:

0,2298 g Substanz gaben 0,4340 CO_2 und 0,0600 H_2O.

Die Formel $C_9H_6O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	51,43	51,45
H	2,86	2,9

Das Filtrat von der letzten Fällung mit Barytwasser enthielt noch beträchtliche Mengen derselben Substanz; mit Äther wurde aus der mit Schwefelsäure behandelten Lösung eine Säure extrahiert, die 51,77 Proz. C und 2,94 Proz. H enthielt, also noch mit Isophtalsäure verunreinigt war. Durch nochmaliges Fällen mit Baryt wurde sie endlich rein und mit der anderen Portion übereinstimmend erhalten.

Diese neue Säure ist eine Tricarbonsäure des Benzols, also isomer mit der Trimesinsäure. Ich habe sie Hemimellithsäure genannt, weil sie sich beim Erhitzen gerade so wie die Mellithsäure verhält, und weil sie nur die Hälfte von Carboxylen enthält.

Der Schmelzpunkt der Hemimellithsäure ist nicht genau zu beobachten: sie fängt bei 185° etwa an zu schmelzen, ein Teil bleibt aber noch weit über dieser Temperatur fest. Hält man sie längere Zeit geschmolzen, so erstarrt sie zu einer kristallinischen Masse, die schon bei

125° schmilzt. Während des Schmelzens sublimieren lange Nadeln, welche die größte Ähnlichkeit mit Phtalsäureanhydrid zeigen. Zu gleicher Zeit nimmt man den Geruch von Benzoesäure wahr.

Als eine größere Menge in einer Retorte erhitzt wurde, füllte sich der ganze Hals mit den Nadeln des Phtalsäureanhydrids, und es blieb eine beträchtliche Menge einer pechartigen Masse zurück, die beim stärkeren Erhitzen verkohlte. Die sublimierte Masse wurde zur Entfernung der Benzoesäure mit Wasser gekocht und dann, da der Schmelzpunkt nicht deutlich war, noch einmal sublimiert. Das Sublimat wurde noch einmal mit Wasser gekocht, dann mit Ammoniak neutralisiert und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es schied sich ein voluminöser, kristallinischer Niederschlag ab, der in Wasser ziemlich löslich war, die Eigenschaften des phtalsauren Silbers zeigte und auch dessen Zusammensetzung besaß, wie folgende Analyse ergab:

0,1662 g Substanz gaben 0,0948 Ag.

Die Formel $C_8H_4Ag_2O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	56,8	57,0

Es sublimiert also beim Erhitzen der Hemimellithsäure Benzoesäure, Phtalsäureanhydrid und eine schwerer schmelzbare Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Nach dem Obigen muß man auf die Vermutung kommen, daß die Hemimellithsäure nichts anderes als unreine Phtalsäure wäre. Der Schmelzpunkt stimmt ja beinahe genau überein und das Anhydrid der Phtalsäure sublimiert schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur von der geschmolzenen Masse ab; jedoch machen die im folgenden beschriebenen Eigenschaften der Säure, und der Umstand, daß sie durch mehrfaches fraktioniertes Fällen erhalten wurde, wobei man sich von zwei Seiten aus der richtigen Zusammensetzung näherte, diese Annahme unmöglich. Dabei muß ich bemerken, daß die Gemenge aromatischer Säuren, mit denen man es hier zu tun hat, durch einfaches Umkristallisieren nicht voneinander getrennt werden können. Sie verhalten sich darin wie die Gemenge von Homologen der Oxalsäure, die man durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure erhält, und zeichnen sich wie diese vor den reinen Säuren dadurch aus, daß sie in ganz anderen, oft warzigen Gebilden kristallisieren. Die durch Salzsäure gefällte Hemimellithsäure erscheint dagegen in glänzenden, gut ausgebildeten Nadeln und trägt ganz den Stempel einer reinen Substanz.

Die Ausbeute an Hemimellithsäure ist nur gering im Vergleich zu der wieder erhaltenen Isopyromellithsäure. Dies erklärt sich einfach durch ihre leichte Zersetzbarkeit; offenbar zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure der größte Teil und liefert das Phtalsäureanhydrid und die Benzoesäure, welche bei der Operation sublimieren. Die Unbeständigkeit der Hemimellithsäure in der Hitze ist in hohem Grade interessant,

weil alle anderen Benzolcarbonsäuren mit Ausnahme der Mellithsäure unzersetzt oder nur unter Wasserverlust als Anhydride flüchtig sind. Bei der Mellithsäure kann man sich denken, daß die Anhäufung der Carboxyle Veranlassung zur Zersetzung in der Hitze gibt; bei der Hemimellithsäure ist dies aber nicht möglich, weil die anderen dreibasischen und auch die vierbasischen Säuren sich unzersetzt verflüchtigen. Es muß dies also an der eigentümlichen Gruppierung der Carboxyle liegen.

Die Hemimellithsäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich, kristallisiert aber auch langsam wieder heraus und unterscheidet sich durch diese Trägheit von der Phtalsäure, die auch schwer löslich ist, beim Erkalten der warmen Flüssigkeit aber schnell ausfällt. Durch Salzsäure wird sie aus der konzentrierten wässerigen Lösung in Nadeln gefällt, die Phtalsäure dagegen nicht. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich sehr schwer, in konzentrierter löst sie sich wie alle aromatischen Säuren.

Das Ammoniaksalz ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert beim Verdunsten auf dem Uhrglase strahlig. Mit Barytwasser gibt eine sehr verdünnte Lösung keinen Niederschlag, aus einer konzentrierten wird die Säure gefällt und unterscheidet sich dadurch von der Phtalsäure, die nicht gefällt wird. Die Lösung des Barytsalzes trübt sich nicht beim Erhitzen, beim Stehen kristallisiert es in kurzen, dicken Nadeln heraus. Das Ammoniaksalz wird durch Chlorbaryum in mikroskopischen Nadeln gefällt, die die Zusammensetzung des neutralen Barytsalzes zeigen.

Dieses Barytsalz, 24 Stunden im Exsiccator getrocknet, verlor bei 160° 5,96 Proz. Wasser. Dieser Wasserverlust entspricht einem Salze $Ba_3\,2\,(C_9H_3O_6) + 5\,H_2O$, welches drei Wasser verliert; berechnet 5,9, gefunden 5,96 Proz.

Die nach dem Trocknen zurückbleibenden 0,2223 g Substanz gaben 0,1821 $BaSO_4$.

Die Formel $Ba_3\,2\,(C_9H_3O_6) + 2\,H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ba	47,7	48,2

Das Salz hatte also bei 160° noch zwei Kristallwasser zurückgehalten.

Essigsaures Blei gibt mit der Säure einen flockigen Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure schwer löslich ist. Mit salpetersaurem Silber im Überschuß gibt die Säure einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten körnigkristallinisch ausfällt.

Das bei 120° getrocknete Silbersalz gab folgende Zahlen:

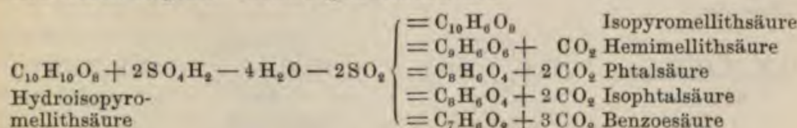
0,1990 g Substanz gaben 0,1210 Ag.

Die Formel $C_9H_3Ag_3O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	61,02	60,8

Beim schnellen Erhitzen verpufft das Silbersalz. — Das Ammoniaksalz der Hemimellithsäure wird durch Chlorcalcium nicht gefällt; Alkohol scheidet aus der Lösung Flocken ab; in konzentrierter Lösung wird es durch Kupfervitriol gefällt.

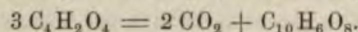
Die Produkte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Hydroisopyromellithsäure sind also folgende: Isopyromellithsäure, Hemimellithsäure, Isophtalsäure, Phtalsäure und Benzoesäure. Das Hauptprodukt ist regenerierte Isopyromellithsäure; von Hemimellithsäure und Isophtalsäure wurde ungefähr gleich viel erhalten; der größte Teil der bei der Reaktion gebildeten Hemimellithsäure war aber durch das Erhitzen schon in Phtalsäure und Benzoesäure zersetzt. Die Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



$$\underset{\text{Hydroisopyromellithsäure}}{C_{10}H_{10}O_8} + 2\,SO_4H_2 - 4\,H_2O - 2\,SO_2 \begin{cases} = C_{10}H_6O_8 & \text{Isopyromellithsäure} \\ = C_9H_6O_6 + CO_2 & \text{Hemimellithsäure} \\ = C_8H_6O_4 + 2\,CO_2 & \text{Phtalsäure} \\ = C_8H_6O_4 + 2\,CO_2 & \text{Isophtalsäure} \\ = C_7H_6O_2 + 3\,CO_2 & \text{Benzoesäure} \end{cases}$$

Pyromellithsäure, $C_{10}H_6O_8$.

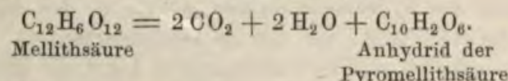
Die Pyromellithsäure, welche beim Erhitzen der Mellithsäure entsteht, ist von Erdmann entdeckt. Gerhardt[1]) gab ihr die richtige Formel, indem er ihre Entstehung durch folgende Gleichung ausdrückte:



$$3\,C_4H_2O_4 = 2\,CO_2 + C_{10}H_6O_8.$$

Das bei der trockenen Destillation der Mellithsäure auftretende Wasser schrieb Gerhardt mit Recht dem von Erdmann übersehenen Umstande zu, daß dabei nicht die Säure, sondern das Anhydrid der Pyromellithsäure überdestilliert, welches erst nachher durch Aufnahme von Wasser beim Kochen oder beim Behandeln mit Alkalien in die Säure übergeht. Er bemerkt hierzu: „d'après cettes formule l'acide pyromellique devient quadribasique, ce qui est jusqu'à présent sans exemple en chimie organique".

Die Gleichung, welche das Zerfallen der Mellithsäure in der Hitze ausdrückt, muß hiernach folgendermaßen lauten:

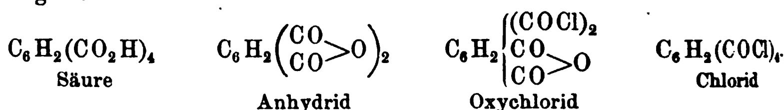


$$\underset{\text{Mellithsäure}}{C_{12}H_6O_{12}} = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + \underset{\text{Anhydrid der Pyromellithsäure}}{C_{10}H_2O_6}.$$

Die von Erdmann angegebene Darstellungsmethode durch Erhitzen des mellithsauren Natrons mit Schwefelsäure liefert besonders gute Resultate, wenn man mit kleinen Mengen operiert; es wurden so 30 Proz. der angewendeten Mellithsäure als Pyromellithsäure erhalten. Die Pyromellithsäure besitzt eine sehr große Ähnlichkeit mit der Phtalsäure und zeichnet sich durch eine große Kristallisationsfähigkeit ihrer Derivate vor der isomeren, oben beschriebenen Isopyromellithsäure aus.

[1]) Traité III, 838.

Beim Destillieren bildet sie ein Anhydrid, welches sogleich in großen Kristallen erstarrt; das Chlorid und der Äther sind ebenfalls sehr schöne Substanzen. Man erhält das Chlorid durch längeres Erhitzen der Säure mit etwas mehr als der nötigen Menge Fünffachchlorphosphor, bis alles gelöst ist, Abdestillieren des Phosphoroxychlorids und Fünffachchlorphosphors im Luftstrom bei einer bis 180° steigenden Temperatur und Überdestillieren des Rückstandes. Das Chlorid erstarrt bald kristallinisch zu einer weichen Masse, die nach einiger Zeit hart und spröde wird. Es löst sich leicht in reinem Äther und kann dadurch von etwa noch beigemengtem Anhydrid oder Oxychlorid befreit werden. Mit Wasser gekocht, geht es allmählich wieder in die Säure über. Die Formeln der Körper, welche zwischen Säure und Chlorid liegen, sind folgende:



Der Äther wird erhalten durch Erhitzen von pyromellithsaurem Silber mit Jodäthyl auf 100°. Er kristallisiert aus Alkohol in schönen, kurzen und platten Nadeln, ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 53° und sublimiert bei stärkerem Erhitzen in Nadeln. Die Analyse ergab folgendes:

0,2569 g gaben 0,1426 H_2O und 0,5565 CO_2.

Die Formel $C_6H_2(CO_2C_2H_5)_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	59,0	59,1
H	6,0	6,1

Dieser Äther verhält sich ganz ähnlich wie der durch Destillation des hydromellithsauren Äthyls erhaltene, nur daß dieser einen viel höheren Schmelzpunkt zeigte. Da derselbe der Analyse nach ein Gemenge der Äther einer vier- und einer dreibasischen Säure war, so enthält er wahrscheinlich pyromellithsaures Äthyl. Es entspricht danach die Zersetzung des hydromellithsauren Äthyls in der Hitze durchaus der des hydrophtalsauren, nur daß sie komplizierter ist. Graebe und Born fanden nämlich, daß hydrophtalsaures Äthyl mit großer Leichtigkeit in Benzoeäther übergeht.

Das Anhydrid der Pyromellithsäure destilliert beim schnellen Erhitzen der Säure als ein schnell und in großen Kristallen erstarrendes Öl. Beim langsamen Erwärmen sublimiert es in langen Nadeln. In heißem Wasser löst es sich leicht und geht dabei sogleich in die Säure viel leichter, als dies bei dem Phtalsäureanhydrid der Fall ist, über. Es schmilzt bei 286°, während die Säure bei 264° zu schmelzen anfängt. Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt also höher wie der der Säure, während bei der Phtalsäure das umgekehrte Verhältnis

stattfindet. Die Analyse des sublimierten Anhydrides gab folgende Zahlen:

I. 0,2230 g Substanz gaben 0,4493 CO_2 und 0,0188 H_2O.
II. 0,2341 „ „ „ 0,4718 „ „ 0,0195 „

Die Formel $C_{10}H_2O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	55,04	54,97	54,95
H	0,91	0,93	0,94

Hydropyromellithsäure, $C_{10}H_{10}O_8$.

Pyromellithsäure wird ebenso von Natriumamalgam reduziert wie die Mellithsäure, nur etwas langsamer. Wenn man indessen gegen Ende der Operation die Einwirkung durch gelinde Erwärmung unterstützt, so ist sie in drei bis vier Wochen beendet. Die Säure wird auf dieselbe Weise gereinigt wie die Hydroisopyromellithsäure und bildet nach dem Eindampfen der Lösung einen farblosen Sirup, der allmählich kristallinisch erstarrt, zum Unterschiede von der Hydroisopyromellithsäure, die amorph bleibt. Gehalt an Alkali verhindert das Kristallisieren.

Die durch das Bleisalz entfärbte und mit Äther extrahierte Säure gab nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2507 g Substanz gaben 0,4263 CO_2 und 0,0930 H_2O.

Die Formel $C_{10}H_{10}O_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	46,5	46,38
H	3,88	4,1

Die Hydropyromellithsäure entsteht also durch Aufnahme von 4 At. Wasserstoff aus der Pyromellithsäure und ist isomer mit der Hydroisopyromellithsäure. Sie ist im festen Zustande hygroskopisch, zerfließt aber nicht und ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Aufschäumen zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen unter Gasentwickelung ein farbloses Öl gibt, das kristallinisch erstarrt und sehr leicht schmilzt.

Zurück bleibt eine gelbe Masse, die in Wasser schwer löslich ist und beim weiteren Erhitzen verkohlt.

Die Säure gibt mit essigsaurem Baryt in der Kälte keinen Niederschlag; beim Erhitzen fällt ein flockiges Pulver nieder, das beim Erkalten sehr schnell wieder verschwindet. Barytwasser gibt einen amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen etwas zusammenfällt. Essigsaures Mangan gibt selbst in konzentrierter Lösung in der Kälte keinen, beim Kochen einen flockigen Niederschlag, der beim Abkühlen sogleich verschwindet. Überhaupt verhält sich die Hydropyro- ganz wie die Hydromellithsäure, nur sind die Salze der ersteren etwas leichter löslich.

Verhalten der Hydropyromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Erhitzt man Hydropyromellithsäure gelinde mit 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, so findet eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure statt, während ein wenig Benzoesäure, aber keine Spur von Phtalsäureanhydrid sublimiert. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, die ausgezogene Masse in wässeriger Lösung mit kochendem Barytwasser gefällt und heiß ausgewaschen. Der Niederschlag wurde darauf mit Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit eingeengt; beim Erkalten der schwefelsäurehaltigen Lösung schieden sich sternförmig gruppierte Nadeln in solcher Masse aus, daß die ganze Flüssigkeit erstarrte. Die Nadeln wurden etwas ausgewaschen und durch das Bleisalz gereinigt und gaben darauf bei der Analyse 49,2 Proz. C und 2,74 Proz. H, wonach sie aus gleichen Teilen einer drei- und einer vierbasischen Säure zusammengesetzt sind. Um diese voneinander zu trennen, wurde die Substanz geschmolzen und dann mit reinem Äther ausgezogen. Die ungelöst bleibende Substanz war das Anhydrid der Pyromellithsäure, denn sie zeigte den Schmelzpunkt 268° und glich nach dem Umkristallisieren aus Wasser im Äußern dieser Säure und zeigte die Zusammensetzung derselben.

0,2395 g Substanz gaben 0,4147 CO_2 und 0,0522 H_2O.

Die Formel $C_{10}H_6O_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	47,24	47,22
H	2,4	2,42

Trimellithsäure, $C_9H_6O_6$.

Die von dem Äther aufgenommene Substanz gab nach der Reinigung durch das Bleisalz folgende Zahlen:

0,2395 g Substanz gaben 0,4505 CO_2 und 0,0637 H_2O.

Die Formel $C_9H_6O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	51,43	51,3
H	2,86	2,9

Die Substanz ist also eine Tricarbonsäure des Benzols, isomer mit der Trimesin- und der Hemimellithsäure.

In dem Filtrat, welches nach der Fällung des rohen Produktes mit Baryt erhalten wurde, ist noch eine beträchtliche Menge derselben Substanz enthalten. Um diese zu gewinnen, wurde die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und das zurückbleibende Barytsalz mit kaltem Wasser ausgewaschen. Hierbei wird ein leicht lösliches Barytsalz der Salzmasse entzogen, welches nichts anderes ist als isophtalsaurer Baryt. Salzsäure bringt nämlich in der Flüssigkeit einen flockigen

gelben Niederschlag hervor, der in vielem Wasser löslich ist und nach mehrfachem Umkristallisieren in feinen, gelblichen Nadeln erhalten wurde, die über 300° schmolzen und in Nadeln sublimierten. Wie die Eigenschaften, so stimmt auch die Zusammensetzung dieser Substanz mit der Isophtalsäure überein:

0,2311 g Substanz gaben 0,4895 CO_2 und 0,0776 H_2O.

Die Formel $C_8H_6O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	57,82	57,77
H	3,67	3,73

Der nach dem Ausziehen mit Wasser erhaltene Rückstand wurde nach längerem Waschen mit Schwefelsäure zersetzt, der schwefelsaure Baryt abfiltriert und die gelöste Säure durch das Bleisalz gereinigt. Die so erhaltene Substanz stimmte in ihrem Verhalten und in ihrer Zusammensetzung mit der oben besprochenen dreibasischen Säure überein:

0,2393 g Substanz gaben 0,4513 CO_2 und 0,0654 H_2O.

Die Formel $C_9H_6O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	51,43	51,43
H	2,86	3,0

Die Trimellithsäure ist in Wasser und Äther ziemlich leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung kristallisiert sie bei langsamem Verdunsten in undeutlichen, zu Warzen vereinigten Kristallen. Sie schmilzt bei 216°. Bei stärkerem Erhitzen sublimiert sie nicht, sondern destilliert in Öltropfen, die beim Erkalten in kleinen, aus konzentrischen Nadeln bestehenden Warzen erstarren. Sie gleicht hierin sehr der Isopyromellithsäure, die ebenfalls aus der wässerigen Lösung undeutlich kristallisiert und beim Erhitzen nicht sublimiert, sondern destilliert. Man kann sie indessen von der letzteren unterscheiden durch den Schmelzpunkt, der bei 238° liegt, und durch die Art des Erstarrens, da das durch Destillation der Isopyromellithsäure erhaltene Öl in Nadeln und einzelnen Kristallen erstarrt, die Trimellithsäure dagegen in den beschriebenen Warzen, die in sehr charakteristischer Weise zugleich von verschiedenen isolierten Punkten aus sich bilden. Diese Erscheinungen zeigen sich übrigens nur dann deutlich, wenn die Säuren ganz rein sind; Gemische derselben mit anderen kristallisieren oft nach dem Schmelzen oder Destillieren gar nicht, sondern erstarren firnisartig. Ein anderes Mittel zur Unterscheidung der beiden Säuren ist die Löslichkeit der Barytsalze; das Salz der Isopyromellithsäure ist so unlöslich, daß Chlorbaryum in der Lösung der Säure einen Niederschlag hervorbringt, während dieses Reagens nicht einmal das Ammoniaksalz der Trimellithsäure fällt.

Das Ammoniaksalz der Trimellithsäure ist in Wasser leicht

löslich; die durch Abdampfen konzentrierte Lösung kristallisiert leicht in konzentrisch vereinigten Nadeln.

Das Barytsalz ist in Wasser schwer löslich; Chlorbaryum und essigsaurer Baryt fällen die Lösung der Säure nicht, versetzt man aber eine nicht zu verdünnte Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum, so scheidet sich nach einiger Zeit das Barytsalz in Warzen ab. Erhitzt man darauf die Flüssigkeit, so scheidet sich noch ein großer Teil desselben Salzes in kleinen Warzen aus.

Das in der Hitze abgeschiedene Salz gab nach 24stündigem Trocknen im Exsiccator folgende Zahlen:

0,2104 g Substanz gaben 0,1896 CO_2 und 0,0255 H_2O.
0,1857 „ „ „ 0,1482 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $Ba_3\,2\,(C_9H_3O_6) + 3\,H_2O$ verlangt:

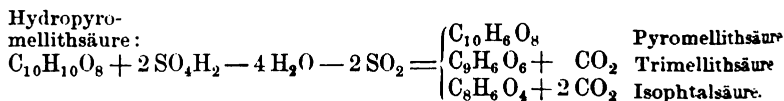
	Berechnet	Gefunden
C	24,57	24,58
H	1,36	1,35
Ba	46,75	46,9

0,2508 g Substanz von einer anderen Darstellung verloren beim Erhitzen auf 250° 0,0173 Wasser, entsprechend 6,9 Proz.; der berechnete Kristallwassergehalt beträgt nur 6,15 Proz., das Salz hatte sich daher wahrscheinlich schon etwas zersetzt.

Das Barytsalz der isomeren Hemimellithsäure gab Zahlen, die ungefähr für die Formel $Ba_3\,2\,(C_9H_3O_6) + 5\,H_2O$ stimmten; diese Formel verlangt 44,9 Proz. Ba, gefunden wurden 45,3.

Mit essigsaurem Blei gibt die Säure einen flockigen Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure fast unlöslich ist. Überschüssiges salpetersaures Silber fällt die Lösung; auf Zusatz von wenig Ammoniak scheidet sich das Silbersalz vollkommener als körniger Niederschlag ab, der sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten wieder erscheint.

Die Zersetzung der Hydropyromellithsäure durch Schwefelsäure läßt sich nach Obigem durch folgende Gleichung ausdrücken:



Sie unterscheidet sich von dem Zerfallen der isomeren Hydroisopyromellithsäure nur dadurch, daß eine andere dreibasische Säure entsteht: denn das Auftreten von Phtalsäure und Benzoesäure bei der Behandlung der letzteren mit Schwefelsäure ist höchst wahrscheinlich nur dem leichten Zerfallen der entstandenen dreibasischen Säure, der Hemimellithsäure, zuzuschreiben.

Isohydromellithsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Erhitzt man Hydromellithsäure mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure, worin sie leicht löslich ist, mehrere Stunden auf 180°, so

findet man in dem Rohre nach dem Abkühlen eine beträchtliche Menge von büschelförmig gruppierten kurzen und dicken Nadeln. Diese Kristalle lösen sich leicht in Wasser, werden aber aus der konzentrierten Lösung durch Salzsäure in Nadeln gefällt. Aus den salzsäurehaltigen Mutterlaugen scheiden sich bei längerem Stehen noch bedeutende Mengen der Substanz in konzentrisch vereinigten Nadeln ab. Dampft man die Mutterlauge ein und extrahiert die trockene Masse mit Salzsäure, so erhält man nach mehrmaliger Wiederholung der Operation beinahe die ganze Menge der Hydromellithsäure als Isohydromellithsäure. Es hinterbleibt zuletzt eine geringe Menge einer sirupartigen, in Salzsäure leicht löslichen Säure, die noch etwas Isohydromellithsäure gelöst enthält und durch Extrahieren mit Äther von den letzten Spuren derselben befreit werden kann. Aus diesem Grunde kristallisiert die salzsaure Lösung der unreinen Isohydromellithsäure leichter, wenn man sie mit Äther behandelt. Zur Analyse wurde die aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure gefällte Substanz mit Salzsäure auf einem Asbestfilter gewaschen, dann in Wasser gelöst, filtriert und die Lösung eingedampft.

0,2698 g der bei 150° getrockneten Substanz gaben 0,4095 CO_2 und 0,0854 H_2O.

Die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	41,38	41,39
H	3,45	3,5

Die Hydromellithsäure hat sich also durch die Einwirkung der Salzsäure in eine isomere Substanz umgewandelt. Dabei finden aber noch sekundäre Zersetzungen statt. Öffnet man nämlich das Rohr, so zeigt sich ein geringer Druck, der wahrscheinlich von Kohlensäure herrührt. Die als Nebenprodukt erhaltene sirupartige Säure ist daher wahrscheinlich eine an Carboxyl ärmere Hydrosäure.

Die Hydromellithsäure verwandelt sich mit der Zeit von selbst in diese isomere Säure. Eine Portion, welche $^3/_4$ Jahre in einer offenen Schale gestanden, war fast kristallinisch geworden und bestand zum größten Teil aus Isohydromellithsäure.

Die Isohydromellithsäure ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus beim Verdunsten in ziemlich großen, harten, dicken, vierseitigen Prismen von schwach saurem Geschmack, die kein Kristallwasser enthalten. Sie zeigt dabei nicht die Eigenschaft der Hydromellithsäure, längere Zeit sirupartig zu bleiben, sondern scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in der Kälte und in der Wärme immer gleich kristallinisch ab. In Salzsäure ist sie schwer löslich und wird deshalb aus der wässerigen Lösung durch dieselbe in Nadeln gefällt. Die Säure enthält kein Kristallwasser; beim Erhitzen schmilzt sie unter Aufblähen, gibt ein wenig saures Wasser und hinterläßt sehr viel Kohle. Mit Kalk

erhitzt, gibt sie wenig Öltropfen. Die Isohydromellithsäure ist außerordentlich beständig. Als sie mit rauchender Salzsäure auf 300° erhitzt wurde, kristallisierte nach dem Abkühlen die ganze Menge unverändert wieder heraus. Nach längerem Erhitzen auf 350° zeigte sich beim Öffnen des Rohres ein mittelstarker Druck; ein Teil der Substanz war unverändert herauskristallisiert, ein anderer Teil war in eine in Salzsäure lösliche Säure verwandelt, die nach dem Verdampfen als Firnis zurückblieb und sich wie die oben beschriebene, als Nebenprodukt bei der Darstellung erhaltene Substanz verhielt. Wie merkwürdig beständig die Isohydromellithsäure ist, geht auch daraus hervor, daß sie sich bei der Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nicht verändert. Sie wurde einige Zeit mit dem Säuregemisch gekocht, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und mit Kupfervitriol gefällt. Der durch Schwefelwasserstoff zersetzte bläuliche Niederschlag gab beim Eindampfen der Lösung eine kristallinische Masse, die sich leicht in Wasser löste. Nach dem Zusatz von Salzsäure erstarrte die konzentrierte Lösung zu einem Brei feiner Nadeln, die mit Salzsäure ausgewaschen und analysiert wurden.

0,2277 g Substanz gaben 0,3356 CO_2 und 0,0735 H_2O.

Die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	41,38	40,2
H	3,45	3,5

Der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, daß die Säure noch etwas Rückstand hinterließ; sie stimmte übrigens im Verhalten so vollständig mit der Isohydromellithsäure überein, daß kein Zweifel über die Identität beider Säuren auftauchen kann. Die Salzsäure, mit der die Säure ausgewaschen wurde, hinterließ beim Verdampfen eine geringe Menge einer schmierigen Substanz. Übermangansaures Kali zerstört die Säure ebenfalls nur langsam, chromsaures Kali und Schwefelsäure wirken dagegen sehr heftig darauf ein. Als ein Gemenge von 6 Tln. Säure, 12 Tln. chromsauren Kalis und 18 Tln. mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure erwärmt wurde, fand schon im Wasserbade eine sehr lebhafte Kohlensäureentwickelung statt. Nach vollständiger Reduktion der Chromsäure enthielt die Flüssigkeit Essigsäure, und es fand sich eine kleine Menge von Kristallen ausgeschieden, die der Trimesinsäure ähnlich sahen.

Das Ammoniaksalz der Isohydromellithsäure gibt beim Eindampfen einen Sirup, der allmählich wawellitähnlich erstarrt und sich dadurch von dem Ammoniaksalz der Hydromellithsäure unterscheidet, welches amorph bleibt.

Mit essigsaurem Baryt gibt die Säure eine flockige Fällung, die in wenig Essigsäure löslich ist; die Lösung trübt sich wieder beim Erhitzen. Essigsaures Mangan gibt in der Kälte keine Fällung, in

der Hitze eine flockige, die beim Erkalten wieder verschwindet. Mit essigsaurem Blei entsteht ein flockiger Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich, selbst in warmer verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich ist. Das Bleisalz gab bei der Analyse folgendes:

I. 0,3983 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 180° 0,2178 CO_2 und 0,0264 H_2O.
II. 0,4103 g Substanz gaben 0,2235 CO_2 und 0,0277 H_2O.
III. 0,3156 „ „ „ beim Glühen 0,0773 PbO und 0,1306 Pb = 0,2024 Pb.
IV. 0,2978 g Substanz gaben 0,0258 PbO und 0,1676 Pb = 0,1915 Pb.

Die Formel $C_{12}H_6O_{12}Pb_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	14,95	14,91	14,85	—	—
H	0,62	0,73	0,75	—	—
Pb	64,48	—	—	64,13	64,30

Das Silbersalz ist ein weißer, feinkörniger Niederschlag, der in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich ist und sich beim Kochen nicht schwärzt.

Der Methyläther der Isohydromellithsäure bildet sich leicht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz. Die Reaktion, welche schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung beginnt, wurde durch Erhitzen auf 100° zu Ende geführt, die Masse mit Alkohol extrahiert, Jodäthyl und der meiste Alkohol abdestilliert und die Flüssigkeit mit Wasser versetzt. Der Äther scheidet sich in Nadeln ab, die in Wasser nicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Er schmilzt bei 125°, bleibt aber manchmal nach dem Eindampfen einer alkoholischen Lösung lange flüssig. Die Analyse gab folgendes:

0,1357 g Substanz gaben 0,247 CO_2 und 0,070 H_2O.

Die Formel $C_6H_6(CO_2CH_3)_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	50,0	50,0
H	5,5	5,7

Verhalten der Isohydromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Die Isohydromellithsäure verhält sich beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ganz ebenso wie die Hydromellithsäure; nur ist die Temperatur, bei welcher die Zersetzung erfolgt, etwas höher. Die nach beendigter Reaktion mit Wasser verdünnte Masse wurde mit Äther extrahiert und lieferte eine schwer und eine leicht lösliche Säure. Die schwer lösliche gab mit Chlorbaryum die charakteristischen Nadeln des sauren trimesinsauren Baryts. Die leicht lösliche Säure gab nach der Reinigung durch das Bleisalz folgende Zahlen:

0,2276 g Substanz gaben 0,4033 CO_2 und 0,051 H_2O.

Die Formel $C_{10}H_6O_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	47,24	48,3
H	2,37	2,4

Die Säure war also noch nicht rein, zeigte aber annähernd die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Isopyromellithsäure. Mit Chlorbaryum gab die Lösung den charakteristischen Niederschlag des sauren isopyromellithsauren Baryts, und aus diesem Salze wurde eine Säure erhalten, die den Schmelzpunkt 238 bis 240° zeigte und sich beim Erhitzen ganz wie Isopyromellithsäure verhielt.

Die Produkte der Zersetzung der Isohydromellithsäure durch Schwefelsäure sind also ganz dieselben wie die der Hydromellithsäure, Isopyromellithsäure und Trimesinsäure, und die Veränderung, welche in der Konstitution der Hydromellithsäure vor sich gegangen ist, hat keinen Einfluß auf die Reihenfolge, in welcher die Kohlensäuren abgespalten werden.

Die Schwefelsäure, welche zur Oxydation gedient hat, enthält nach dem Behandeln mit Äther noch eine geringe Menge einer Hydrosäure, welche durch Neutralisieren der Flüssigkeit, Fällen mit Kupfervitriol und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhalten, aber nicht weiter untersucht wurde.

Einwirkung von Brom auf Hydromellithsäure.

Brom wirkt in der Kälte auf eine wässerige Lösung von Hydromellithsäure fast gar nicht ein. Auch bei 100° ist die Einwirkung nur sehr schwach; als eine Lösung der Säure mit 6 At. Brom in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt wurde, verschwand das Brom erst nach einer Woche. Beim Öffnen zeigte sich Druck, die Lösung enthielt noch einen großen Teil unveränderter Hydromellithsäure und nur eine geringe Menge einer in Salzsäure und Wasser leicht löslichen, unkristallinischen Säure, die Brom enthielt.

Ganz ähnlich verlief die Reaktion beim Erhitzen auf 180°, nur schneller. In der Röhre war starker Druck vorhanden; die Lösung wurde mit Salzsäure eingedampft, die trockene Masse extrahiert, und diese Operation mehrmals wiederholt. Auf diese Weise wurde wieder eine beträchtliche Menge von unveränderter Säure erhalten, die folgende Zahlen gab:

0,1877 g Substanz gaben 0,2833 CO_2 und 0,0591 H_2O.

Die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	41,4	41,2
H	3,4	3,4

Die in Salzsäure lösliche Säure enthielt 11,6 Proz. Brom, war also offenbar keine reine Substanz. — Hydromellithsaures Silber wird ve

wässerigem Brom sofort zersetzt, indem Bromsilber und unveränderte Säure gebildet wird. Beim Einwirken von trockenen Bromdämpfen auf das trockene Silbersalz wird ein Teil der Säure zersetzt, wie bei dem Erhitzen einer wässerigen Lösung mit Brom, der größte Teil der Säure bleibt aber unverändert. Salzsäure und chlorsaures Kali wirken selbst in der Wärme nur schwach auf die Säure ein; der größte Teil bleibt unzersetzt und man erhält nur eine geringe Menge einer in Salzsäure und Wasser leicht löslichen Substanz, die sich ähnlich wie die durch Brom erhaltenen Zersetzungsprodukte verhält. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Brom Zersetzungsprodukte liefert, die gegen den Angriff dieses Reagens empfindlicher sind als die Hydromellithsäure; denn nur so ist zu erklären, daß bei Anwendung von 6 At. Brom der größte Teil der Säure unverändert blieb. Wäre Mellithsäure entstanden, so hätte diese Menge Brom zur vollständigen Umwandlung genügt, da Mellithsäure unter den angegebenen Umständen von Brom nicht angegriffen wird. Die bei der Einwirkung des Broms erhaltenen Produkte geben das Brom sehr leicht an salpetersaures Silber ab und verkohlen beim Erhitzen. Es sind daher wahrscheinlich Gemenge von Hydroverbindungen carboxylärmerer Säuren und von deren Substitutionsprodukten.

Die beschriebenen Säuren zerfallen in zwei Klassen, in Benzolcarbonsäuren und in die Reduktionsprodukte derselben, die wir Hydrobenzolcarbonsäuren nennen wollen.

Die Benzolcarbonsäuren.

Durch abwechselndes Reduzieren und Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure sind aus der Mellithsäure alle bekannten Benzolcarbonsäuren erhalten worden, mit Ausnahme der Terephtalsäure, von der nur zweifelhafte Spuren beobachtet worden sind.

Außer diesen sind drei neue Säuren aufgefunden, eine vierbasische, die Isopyromellithsäure, und zwei dreibasische, die Hemi- und die Trimellithsäure. Die Kekulésche Benzoltheorie deutet die Existenz von 12 Benzolcarbonsäuren an, und zwar von der Hexa-, Penta- und Monocarbonsäure je eine, dagegen von der Tetra-, Tri- und Bicarbonsäure je drei Modifikationen.

Da nun zehn Säuren bekannt sind, so fehlen nur noch zwei, die fünfbasische und eine vierbasische, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$C_{12}H_6O_{12}$,	Mellithsäure.		
$C_{11}H_6O_{10}$,	Unbekannt.		
$C_{10}H_6O_8$,	Pyromellithsäure,	Isopyromellithsäure,	Unbekannt.
$C_9H_6O_6$,	Trimesinsäure,	Hemimellithsäure,	Trimellithsäure.
$C_8H_6O_4$,	Phtalsäure,	Isophtalsäure,	Terephtalsäure.
$C_7H_6O_2$,	Benzoesäure.		

Es ist auffallend, daß die Mellithsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Schwefelsäure nicht alle Säuren liefert, da die Reaktion der Schwefelsäure auf die Hydrosäure eine so gelinde ist, daß in vielen Fällen nur der Wasserstoff abgespalten wird, ohne daß eine Kohlensäure austritt. Wenn es nun auch nicht ausgemacht ist, daß bei Einhaltung gehöriger Vorsichtsmaßregeln die noch fehlenden fünf- und vierbasischen Säuren erhalten werden können, so spricht doch das Resultat der vorliegenden Arbeit dafür, daß sie sich schwieriger bilden, oder daß sie leichter zersetzbar sind wie die anderen. Die letztere Annahme wird durch das Verhalten der Mellith- und der Hemimellithsäure beim Erhitzen sehr wahrscheinlich gemacht. Beide sind nicht ohne Zersetzung flüchtig; die eine liefert Pyromellithsäure, die andere Phtal- und Benzoesäure. Und so zersetzt sich wahrscheinlich die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Hydromellithsäure gebildete fünfbasische Säure gleich weiter und gibt eine vier- oder eine dreibasische.

Auf diese Weise gelangt man dazu, die beiden unbekannten Säuren mit der Mellith- und der Hemimellithsäure in eine Klasse zu vereinigen, welche sich durch Unbeständigkeit in der Hitze vor den anderen auszeichnet. Und es drängt sich von selbst der Gedanke auf, daß eine allen gemeinsame Eigentümlichkeit, die nur in der Anordnung der Carboxyle bestehen kann, an diesem gleichmäßigen Verhalten schuld sei. Ich habe, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin“ [1]) den Versuch gemacht, die Gruppierung der Carboxyle in sämtlichen Benzolcarbonsäuren zu bestimmen; da indessen die Anhaltspunkte dafür noch zu mangelhaft sind und ich beschäftigt bin, noch weitere zu gewinnen, so will ich hier auf ein weiteres Eingehen in diese Frage verzichten.

Die Löslichkeit der Benzolcarbonsäuren in kaltem Wasser steigt im allgemeinen mit dem Gehalt an Carboxylen. Diese Regel erleidet aber durch die Verschiedenartigkeit der Gruppierung derselben erhebliche Ausnahmen. Von den zweibasischen Säuren ist die Terephtalsäure unlöslich, die Isophtalsäure schwer und die Phtalsäure ziemlich schwer löslich. Von den dreibasischen ist die Trimesinsäure schwer, die Hemi- und die Trimellithsäure leicht löslich. Von den vierbasischen löst sich die Pyromellithsäure schwer, die Isopyromellithsäure sehr leicht, und die Mellithsäure ist endlich sehr leicht löslich. Die Löslichkeit der neutralen Barytsalze fällt dagegen im allgemeinen mit dem Steigen der Basizität. Unter den zweibasischen Säuren ist das Salz der Phtal- und Isophtalsäure leicht, das der Terephtalsäure schwerer löslich. Die Salze der dreibasischen Hemi- und Trimellithsäure sind schwer, das der Trimesinsäure unlöslich. Die Salze der beiden vierbasischen Säuren und das der Mellithsäure sind endlich unlöslich.

---

[1]) Jahrg. 2, 94.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Säuren beim Erhitzen; darüber werde ich aber erst in einer späteren Arbeit genauer berichten.

Die Hydrobenzolcarbonsäuren.

Von den Hydrobenzolcarbonsäuren waren bis jetzt nur zwei bekannt, die Benzoleïnsäure von Herrmann[1]), und die Hydrophtalsäure von Graebe und Born[2]); im obigen sind diesen drei neue hinzugefügt, die Hydromellithsäure, die Hydropyro- und die Hydroisopyromellithsäure.

Den Auseinandersetzungen von Graebe über diese Säuren habe ich nur wenig hinzuzufügen.

Nach der Kekuléschen Benzolformel kann man das Benzol in drei Paare von Kohlenstoffatomen teilen, die durch zwei Affinitäten miteinander gebunden sind, während ein jedes Paar mit dem anderen nur durch eine Affinität zusammenhängt. Wird das Benzol reduziert, so werden ein, zwei oder drei Paare durch Aufnahme von je zwei Wasserstoffatomen so weit gelockert, daß die Kohlenstoffatome derselben nur noch mit einer Affinität zusammenhängen. Da nun bei der Reduktion aromatischer Säuren unzweifelhaft die Carboxylgruppe die Aufnahme des Wasserstoffs vermittelt, so wird nach Graebe eine Dicarbonsäure nur dann bloß zwei Wasserstoffatome aufnehmen, wenn beide Carboxyle an einem Paare von Kohlenstoffatomen sitzen, vier dagegen, wenn sie auf zwei verschiedene Paare verteilt sind. Die Hydrosäuren, welche im obigen beschrieben sind, stimmen alle darin mit der Hydrophtalsäure überein, daß für ein jedes Carboxyl ein Atom Wasserstoff zum Benzol hinzugetreten ist. Bei der sechsbasischen Mellithsäure kann dies nicht anders sein; bei den beiden vierbasischen Säuren gibt es aber nur eine Stellung, bei der die vier Carboxyle nur in zwei Paare eintreten, die nämlich, wo sie alle an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen. Die beiden anderen isomeren Gruppierungen müßten daher sechs Wasserstoff aufnehmen. Die Schwierigkeit für die Beantwortung der Frage liegt darin, daß man nicht wissen kann, ob die Wirkung des Natriumamalgams nicht durch die schon erfolgte Aufnahme von vier Wasserstoffatomen so geschwächt wird, daß keine vollständige Sättigung mit Wasserstoff zustande kommt. Ich habe deshalb eine vergleichende Untersuchung der Reduktionsprodukte der homologen Kohlenwasserstoffe des Benzols unternommen und werde darüber in kurzem berichten.

Die Beständigkeit der Hydrosäuren wächst außerordentlich mit der Anzahl der Carboxyle. Während Benzoleïnsäure, die übrigens wegen ihres höheren Gehalts an Wasserstoff eigentlich nicht in diese Reihe gehört, den Wasserstoff schon an der Luft verliert, während die Hydrophtal-

[1]) Lieb. Ann. **132**, 81. — [2]) Lieb. Ann. **142**, 330.

säure so unbeständig ist, daß sie mit beinahe allen Reagentien wieder Phtalsäure und Benzoesäure gibt, so ist die Isohydromellithsäure so beständig, daß sie selbst von einem Gemenge rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nicht oxydiert wird. Sie gleicht so sehr in allen Stücken den Säuren der fetten Gruppe, daß kein Chemiker Anstand nehmen würde, sie unter diese Substanzen einzuordnen, wenn nicht ihre Entstehung und ihre Zersetzung mit Schwefelsäure den Zusammenhang mit dem Benzol bewiesen.

In den Eigenschaften der Salze gleichen die Hydrosäuren besonders der Citronensäure; sie haben mit dieser die Eigentümlichkeit gemein, daß die Salze vieler Metalle in heißem Wasser weniger löslich sind als in kaltem.

Die Formeln der Hydrosäuren sind mit Ausschluß der Benzoleinsäure, $C_7H_{10}O_2$, folgende:

$C_{12}H_{12}O_{12}$, Hydromellithsäure,

$C_{10}H_{10}O_8$, Hydropyromellithsäure und Hydroisopyromellithsäure,

$C_8H_8O_4$, Hydrophtalsäure;

es steht also die Hydrophtalsäure in derselben Beziehung zu der Hydropyro- wie diese zu der Hydromellithsäure.

Der Übergang der Hydromellithsäure in die isomere Isohydromellithsäure erinnert an die isomeren Modifikationen der Pflanzensäuren. Gerade wie diese sich gegen die meisten Reagentien ganz gleich verhalten, so ist auch zwischen den beiden Hydromellithsäuren kein bestimmter Unterschied in chemischer Beziehung beobachtet worden; die Reaktionen verlaufen bei beiden Säuren auf dieselbe Weise, nur ist die Isohydromellithsäure viel beständiger als ihre isomere Modifikation. Aus diesem Grunde kann man nach den vorliegenden Daten nicht entscheiden, ob beide Säuren eine verschiedene chemische Konstitution besitzen, oder ob sie in ähnlicher, noch nicht aufgeklärter Beziehung wie die verschiedenen Weinsäuren zueinander stehen. Sollte eine Verschiedenheit der Konstitution stattfinden, so ist bei der oben auseinandergesetzten symmetrischen Zusammensetzung der Hydromellithsäure nur eine Art der Verschiebung denkbar, daß nämlich eine oder mehrere Carboxylgruppen ihre Plätze gegen Wasserstoff vertauschen, so daß ein- bis dreimal zwei Carboxyle an einen Kohlenstoff angelagert sind. Nach unseren jetzigen Kenntnissen würde eine solche Säure aber unbeständiger sein müssen, und es ist daher der Gedanke nicht abzuwehren, daß in der reduzierten Benzolgruppe selbst eine Verschiebung vorkommt, die eine größere Beständigkeit der Verbindung hervorruft. Eine solche Verschiebung ist nach den in dieser Arbeit leitend gewesenen Ideen nicht möglich, und es muß daher die Lösung dieser Frage der Zukunft vorbehalten bleiben.

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Ulrich meinen Dank für die Hilfe, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit geleistet hat.

---

59. Über die Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Jodphosphonium.

(Berlin; Lieb. Ann. **155**, 266 [1870].)

Die Addition von Wasserstoff zu Benzol ist zuerst von Kolbe[1]) im Jahre 1861 bei der Behandlung von Benzoesäure mit Natriumamalgam beobachtet worden. Herrmann[2]) und Otto[3]) studierten dann 1864 die Hydrobenzoesäure genauer. 1866 entdeckte Born[4]) bei der Behandlung der Phtalsäure mit Natriumamalgam die Hydrophtalsäure, welche von Graebe[5]) ausführlicher untersucht wurde. Der letztere[6]) gab auch eine Theorie dieser Reduktionsprodukte, welche er, gestützt auf seine frühere Untersuchung über die Chinasäure, auf die übrigen Additionsprodukte des Benzols ausdehnte. Mohs[7]) beobachtete ferner 1867 die Addition von Wasserstoff zur Terephtalsäure, und ich selbst habe seitdem die in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen bei dem Studium der Mellithsäure verwertet. Hierbei stellte es sich heraus, daß das mit Carboxylen beladene Benzol höchstens 6 At. Wasserstoff aufnimmt und dabei in Verbindungen übergeht, die mit Leichtigkeit wieder in Benzolderivate verwandelt werden können.

Andererseits hat Berthelot[8]) 1867 und 1868 gezeigt, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch rauchende Jodwasserstoffsäure nicht nur ebenso weit reduziert werden, wie die Säuren durch Natriumamalgam, sondern daß sie auch durch weitere Aufnahme von Wasserstoff zuletzt in Glieder der Grubengasreihe übergeführt werden können. Um diese Angabe, die mir wegen des Verhaltens der aromatischen Säuren auffallend erschien, zu prüfen, wiederholte ich die Berthelotschen Versuche unter etwas veränderten Bedingungen, von denen ich glaubte, daß sie für die Reduktion noch günstiger sein würden.

Bei den Berthelotschen Versuchen wird nämlich eine beträchtliche Menge von Jod frei, welches ohne Zweifel der Reduktion hinderlich ist, und außerdem ist Wasser zugegen, dessen Quantität während der Reduktion zunimmt, und von dem man nach Berthelots eigenen Versuchen weiß, daß es die Wirkung der Jodwasserstoffsäure bei größerer Verdünnung ganz aufhebt. Nun hat zwar Berthelot diese nachteiligen Umstände durch Anwendung eines großen Überschusses höchst konzentrierter Säure unschädlich zu machen gesucht; indessen glaubte ich doch noch bessere Resultate erzielen zu können, wenn es gelänge, sowohl das Jod als auch das Wasser ganz von der Reaktion auszuschließen. Dies ist in der Tat möglich, wenn man sich des trockenen Jodphosphoniums bedient, weil die geringste Menge von Jod, die durch Zersetzung

---

[1]) Lieb. Ann. **118**, 122. — [2]) Lieb. Ann. **132**, 75. — [3]) Lieb. Ann. **134**, 317. — [4]) Zeitschr. f. Chem., N. F. **2**, 199. — [5]) Graebe und Born, Lieb. Ann. **142**, 330. — [6]) Lieb. Ann., a. a. O., und daselbst **144**, 66. — [7]) Zeitschr. f. Chem., N. F. **3**, 68. — [8]) Bull. soc. chim. [2] **7**, 53, ausführlicher [2] **9**, 8 u. f.

der Jodwasserstoffsäure entsteht, nach Hofmanns Versuchen durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor sofort wieder in Jodphosphonium verwandelt wird. Wenn die Jodwasserstoffsäure des auf diese Weise neugebildeten Jodphosphoniums wieder zersetzt wird, so wiederholt sich dasselbe Spiel, bis endlich die ganze Menge von Jodphosphonium in Jodphosphor und Wasserstoff nach folgender Gleichung verwandelt ist:



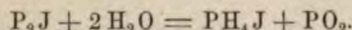
$$4\,PH_4J - 4\,H = PJ + 3\,PH_4J.$$

Obgleich das Jodphosphonium sich bei der Reduktion ganz so verhält, so sah ich mich doch in bezug auf die Stärke seines Reduktionsvermögens getäuscht; das Benzol blieb selbst bei sehr hohen Temperaturen unangegriffen und die Homologen desselben wurden nicht so weit reduziert, wie es bei den Berthelotschen Versuchen der Fall war. Der Grund dieses Verhaltens ist wohl darin zu suchen, daß die Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphorwasserstoff viel beständiger ist und ohne Zersetzung Temperaturen erträgt, bei denen die freie Säure vollständig zerlegt wird. Trotzdem ist das Jodphosphonium ein wertvolles Reagens, weil es bei den Kohlenwasserstoffen die Reduktion gerade so weit führt, wie das Natriumamalgam bei den Säuren, und weil es damit den Beweis liefert, daß die Addition von Wasserstoff zu den Homologen des Benzols einer Regel gehorcht, die von der Konstitution derselben abhängt und zugleich für die Reduktion der Säuren maßgebend ist.

Das Jodphosphonium ist bisher immer nur in kleinen Mengen meist als unwillkommenes Nebenprodukt bei der Darstellung von trockener Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Nach der folgenden Vorschrift kann man es aber in jeder Quantität eben so leicht wie Fünffachchlorphosphor darstellen. Man bringt in eine nicht zu kleine tubulierte Retorte trockenen Schwefelkohlenstoff, löst darin 100 g Phosphor auf und bringt unter Abkühlung 175 g Jod in kleinen Portionen ein. Darauf wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der letzte Rest desselben durch einen Strom trockener Kohlensäure entfernt, in dem die Retorte gelinde erwärmt ist. Nach dem Erkalten wird an Stelle des Kühlers ein langes, weites, dünnwandiges Glasrohr an die Retorte angefügt und das Ende des Rohres mit einem Gasleitungsrohr in Verbindung gebracht, das in eine mit etwas Wasser gefüllte Flasche taucht, ohne die Oberfläche des Wassers zu berühren. Darauf gießt man durch ein Trichterrohr, das am Ende ausgezogen ist, 50 g Wasser in kleinen Portionen zu dem Jodphosphor. Beim jedesmaligen Zufügen desselben findet eine lebhafte Reaktion statt, es verdichtet sich Jodphosphonium im Innern der Retorte und in dem weiten Glasrohr, und es entweicht eine geringe Menge von Jodwasserstoffsäure, die von dem vorgelegten Wasser aufgenommen wird. Nachdem alles Wasser eingetragen ist erwärmt man die Retorte anfangs gelinde, später bis zum schwachen

Glühen und treibt alles Jodphosphonium in das Glasrohr. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Glasrohr und erhält so das Jodphosphonium in dicken, salmiakähnlichen Krusten, deren Menge bei den angewandten Verhältnissen ungefähr 120 g beträgt.

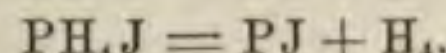
Die vorgeschriebenen Quantitäten haben sich bei vielen Darstellungen als zweckmäßig bewährt; sie entsprechen nicht genau, aber ungefähr der Gleichung:



$$P_2J + 2\,H_2O = PH_4J + PO_2.$$

Zum Erhitzen des Jodphosphoniums mit Kohlenwasserstoffen muß man dickwandige, nicht zu weite Röhren auswählen, weil der Druck in denselben oft sehr beträchtlich ist. Man bringt zuerst die abgewogene Menge Jodphosphonium hinein, gießt den Kohlenwasserstoff darauf und füllt vor dem Zuschmelzen das Rohr mit Kohlensäure, weil sonst beim Erhitzen durch Entzündung des Phosphorwasserstoffs Explosion eintreten kann. Wenn der Kohlenwasserstoff reduziert worden ist, findet man das Jodphosphonium in lange, rote Nadeln verwandelt, die sich mit Wasser langsam unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Abscheidung von rotem Phosphor zersetzen, also wahrscheinlich die Zusammensetzung PJ besitzen.

Diese Zersetzung findet bisweilen auch statt, wenn keine Reduktion eingetreten ist. Es ist dann das Jodphosphonium offenbar zersetzt worden nach der Gleichung:



$$PH_4J = PJ + H_4.$$

Obgleich dies Zerfallen, welches wohl auf der Dissoziation des Jodwasserstoffs beruht, besonders bei sehr hohen Temperaturen eintritt, so scheint es doch von kleinen Nebenumständen bedingt zu sein, da es unter ganz gleichen Verhältnissen oft auch ausbleibt. Die Gefahr des Zerspringens der Röhren wird sehr verkleinert, wenn man einen Überschuß von Kohlenwasserstoff anwendet, wahrscheinlich weil dann nur eine geringe Menge von freiem Wasserstoff gebildet wird. In den Fällen, wo die Reduktion eine beträchtliche Menge des Jodphosphoniums erfordert, tut man daher am besten, die Operation mehrmals zu wiederholen.

Benzol. — Ganz reines kristallisiertes Benzol wurde mehrmals mit Jodphosphonium, zuletzt auf eine Temperatur von 350° erhitzt. Obgleich das Jodphosphonium sich dabei zum großen Teil zersetzte, blieb der Kohlenwasserstoff unverändert; der Siedepunkt blieb genau derselbe und eine Analyse, die allerdings mit einem Fehler behaftet ist, da 101 Proz. erhalten wurden, gab 91,9 Proz. C und 9,2 Proz. H, während Benzol 92,3 Proz. C und 7,7 Proz. H erfordert. Wenn hiernach vielleicht auch eine ganz geringe Menge von Wasserstoff sich addiert hat, so ist es doch jedenfalls weniger, als zwei Atomen entsprechen würde, da die Formel C_6H_8 90 Proz. C und 10 Proz. H erfordert. Als ich später Benzol nach Berthelots Vorschrift mit 80 Tln. rauchender

Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzte, fand ich, daß dasselbe, genau wie er angibt, mit Leichtigkeit reduziert und in einen Kohlenwasserstoff verwandelt wird, der ungefähr bei 70° siedet. Das Benzol wird von Jodphosphonium bei dieser Temperatur gar nicht angegriffen.

Toluol. — 4 Tle. Toluol, mit 6 Tln. Jodphosphonium einige Tage auf 240° erhitzt, gaben einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 105 bis 107°.

0,2145 g dieses durch längeres Erhitzen mit Natrium gereinigten Kohlenwasserstoffs gaben bei der Analyse 0,7120 CO_2 und 0,1977 H_2O.

Die Formel C_7H_{10} verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	89,4	90,5
H	10,6	10,2

Da die Wasserstoffaufnahme also nicht zwei Atome beträgt, wurde das Toluol noch energischer behandelt. 5 Tle. Toluol, mit 2½ Tln. Jodphosphonium einen Tag auf 310° erhitzt, gaben unter vollständiger Zersetzung des Reagenzes einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 105 bis 108°. Dieser wurde mit demselben Gewicht Jodphosphonium fünf Tage allmählich bis 350° erhitzt; am dritten Tage begann eine Veränderung des Jodphosphoniums, der schließlich erhaltene Kohlenwasserstoff siedete aber noch immer bei 105 bis 108°. Es scheint danach nicht möglich zu sein, die ganze Menge des Toluols zu reduzieren. Das Hauptprodukt der Reaktion ist indessen ohne Zweifel der Kohlenwasserstoff C_7H_{10}.

Xylol. — Meine Versuche mit dem Xylol können keinen besonderen Wert beanspruchen, weil zur Zeit, als ich sie angestellt habe, Fittig noch nicht gezeigt hatte, daß das Xylol aus dem Steinkohlenteer aus zwei isomeren Kohlenwasserstoffen besteht. Die folgenden Angaben beziehen sich also auf ein Gemenge von Xylol und Isoxylol.

Xylol vom Siedepunkt 139° wurde mit 2 Tln. Jodphosphonium zuerst bis 280°, dann bis 320° erhitzt. Der Kohlenwasserstoff fing unter 125° an zu sieden, zuletzt stieg das Thermometer bis 130°. Die Analyse zeigt, daß die bis 125° siedende Portion die Zusammensetzung C_8H_{14} besitzt, und daß der zwischen 125 und 130° übergehende Teil dagegen weniger weit reduziert ist.

0,1744 g der bis 125° siedenden Substanz gaben 0,5601 CO_2 und 0,2040 H_2O.

0,2092 g der zwischen 125 und 130° siedenden Substanz gaben 0,6700 CO_2 und 0,2336 H_2O.

Die Formel C_8H_{14} verlangt:

	Berechnet	bei 125°	bei 130°
C	87,3	87,6	87,4
H	12,7	13,0	12,4

Darauf wurde ein anderer Teil Xylol zwei Tage bis 300° erhitzt.

und der so erhaltene, bei 125 bis 130° siedende Kohlenwasserstoff noch vier Tage bis 315° erhitzt, wodurch der Siedepunkt aber nicht wesentlich verändert wurde:

0,2101 g dieser Substanz gaben 0,6759 CO_2 und 0,2383 H_2O.

Die Formel C_8H_{14} verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	87,3	87,7
H	12,7	12,6

Bei einer anderen Operation wurde Xylol mit einer unzureichenden Menge von Jodphosphonium drei Tage bis 350° erhitzt. Der Siedepunkt stieg von 130 bis 134°, blieb bei dieser Temperatur lange konstant und erreichte endlich 135°. Da die bei 134° siedende Portion der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} sein konnte, wurde sie analysiert.

0,2033 g gaben 0,6682 CO_2 und 0,1954 H_2O.

	C_8H_{12}	C_8H_{10}	Gefunden
C	88,9	90,6	89,6
H	11,1	9,4	10,7

Hiernach war noch unverändertes Xylol darin enthalten.

Endlich wurden sechs Röhren mit je 3 g Xylol und 6 g Jodphosphonium beschickt und vier Tage bei allmählich bis 350° steigender Temperatur erhitzt. Es wurden 8 g vom Siedepunkt 122 bis 130° und 7 g vom Siedepunkt 130 bis 137° erhalten. Die niedriger siedende Portion wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zehn Tage lang erhitzt. Es bildete sich Terephtalsäure (Terephtalsäure und Isophtalsäure) und es blieb ein Kohlenwasserstoff zurück, der zwischen 122 und 136° überging und bei nochmaliger Oxydation ganz in Terephtalsäure verwandelt wurde.

Das Jodphosphonium reduziert hiernach das Xylol bis zu dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, der ungefähr bei 122 bis 125° siedet und von chromsaurem Kali und Schwefelsäure ebenso wie Xylol selbst in Terephtalsäure (und Isophtalsäure) verwandelt wird.

Mesitylen. — Das Mesitylen reduziert sich leichter wie die bisher besprochenen Kohlenwasserstoffe, und das Reduktionsprodukt kann mit Sicherheit im Zustande völliger Reinheit erhalten werden. Ich habe daher diese Substanz auch mit besonderer Sorgfalt dargestellt und untersucht.

Die folgende Darstellung kann als Muster für die Behandlung eines Kohlenwasserstoffs mit Jodphosphonium dienen. Zwölf Röhren wurden mit je 5 g Mesitylen und 2,5 g Jodphosphonium beschickt und in einem Ölbade drei Tage lang, den ersten auf 250°, den zweiten und dritten auf 280° erhitzt. Erhitzt man gleich auf 280°, so explodieren die Röhren leicht; höher zu erhitzen ist nicht nötig, weil dadurch die Wirkung des Jodphosphoniums nicht verstärkt wird. Am dritten Tag

war das Jodphosphonium vollständig in Jodphosphor verwandelt: es wurde Wasser in das Rohr gegeben, nach einiger Zeit der Kohlenwasserstoff abgehoben und längere Zeit mit Natrium digeriert. Der Siedepunkt war von 163 bis 165° bis auf 148 bis 165° herabgedrückt. Diese Substanz wurde nun von neuem zu je 6 g mit 3 g Jodphosphonium eingeschmolzen und drei Tage auf eine Temperatur von 250 bis 320° erhitzt. Bei der zweiten Behandlung mit Jodphosphonium ist übrigens die Gefahr des Zerspringens der Röhren weit geringer. Das Produkt, welches von 143 bis 163° siedete, wurde zum dritten Male zu je 5 g mit 5 g Jodphosphonium eingeschmolzen und gab nach mehrtägigem Erhitzen einen Kohlenwasserstoff, der zu drei Viertel zwischen 140 und 145° überging. Diese Portion wurde zum vierten Male mit dem gleichen Gewicht Jodphosphonium erhitzt und gab ein Produkt, das zwischen 138 und 142° überging. Dieses Produkt ist, wie aus folgender Analyse hervorgeht, beinahe reines C_9H_{18}; indessen ist immer noch eine geringe Menge eines weniger reduzierten Kohlenwasserstoffs beigemengt, der durch weitere Behandlung mit Jodphosphonium nur sehr schwierig weiter verändert zu werden scheint. Es gelingt aber leicht, diese Verunreinigung zu entfernen, wenn man die Substanz in der Kälte mit rauchender Salpetersäure behandelt. Während nämlich Mesitylen von diesem Reagens äußerst heftig angegriffen wird, wirkt dasselbe auf C_9H_{18} erst in der Wärme und allmählich ein, und man kann daher annehmen, daß die Kohlenwasserstoffe C_9H_{14} und C_9H_{16}, welche wahrscheinlich die Verunreinigung des bei 138 bis 142° siedenden Produktes bilden, schneller zersetzt werden als C_9H_{18}.

Die bei 138 bis 142° siedende Portion wurde einen Tag lang mit rauchender Salpetersäure in der Kälte stehen gelassen. Es schieden sich lange Nadeln aus, die bei 230 bis 232° schmolzen und in ihrem ganzen Verhalten mit Trinitromesitylen übereinstimmten. Der Teil des Kohlenwasserstoffs, der unzersetzt geblieben war, siedete nun bei 135 bis 138° und war nach folgender Analyse die reine Verbindung C_9H_{18}.

I. 0,2056 g eines Produktes, das, bei einer früheren Operation erhalten, nicht mit rauchender Salpetersäure behandelt worden war und den Siedepunkt 136 bis 137° zeigte, gaben 0,2630 H_2O und 0,6460 CO_2.

II. 0,2112 g des bei der beschriebenen Operation erhaltenen und mit Salpetersäure gereinigten Produktes vom Siedepunkt 135 bis 138° gaben 0,2735 H_2O und 0,6631 CO_2.

Die Formel C_9H_{18} verlangt:

	Berechnet	I	II
C	85,71	85,70	85,62
H	14,29	14,21	14,39

Das Hexahydromesitylen siedet hiernach ungefähr bei 136°; es riecht nach Petroleum und verhält sich gegen oxydierende Agentien ähnlich wie Mesitylen, nur wird es schwieriger angegriffen. Brom wirkt

in der Wärme darauf ein, das Produkt wurde aber wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht. Besonders glatt ist die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure; erwärmt man es damit längere Zeit gelinde, so wird es bis zum letzten Tropfen in Trinitromesitylen verwandelt. Es findet hierbei also neben der Substitution zugleich auch die Wegnahme des addierten Wasserstoffs statt.

Naphtalin. — Naphtalin, mit dem doppelten Gewicht Jodphosphonium acht Stunden lang auf 170 bis 190° erhitzt, gab ein stark riechendes Öl, das durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf von schmierigen Nebenprodukten getrennt wurde. Das Öl siedet bei 201° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$.

0,2400 g Substanz gaben 0,8017 CO_2 und 0,2042 H_2O.

Die Formel $C_{10}H_{12}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	90,91	91,1
H	9,09	9,4

Berthelot[1]) hat beim Erhitzen von Naphtalin mit 20 Tln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° ein Öl erhalten, das zwischen 200 und 210° siedet und die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$ besitzt. Daneben erhielt er eine geringe Menge eines bei 190° siedenden Kohlenwasserstoffs, von dem er vermutet, daß er die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ besitze.

Terpentinöl. — Gewöhnliches, etwas unter 160° siedendes Terpentinöl liefert bei der Behandlung mit Jodphosphonium einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der bei 160° siedet. Gießt man Terpentinöl auf Jodphosphonium, so entweicht Phosphorwasserstoff unter Aufbrausen, und es bildet sich jodwasserstoffsaures Terpentinöl; es wurde daher so verfahren, daß Terpentinöl mit dem fünffachen Gewicht Jodphosphonium in einem offenen Rohr erst in der Kälte, dann im Wasserbade so lange erwärmt wurde, bis kein Phosphorwasserstoff mehr entwich. Die zugeschmolzenen Röhren wurden erst auf 170° und schließlich bis auf 315° erwärmt und lieferten einen Kohlenwasserstoff, der bei 160° siedete und die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ besaß.

0,2079 g gaben 0,6533 CO_2 und 0,2672 H_2O.

Die Formel $C_{10}H_{20}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	85,7	85,7
H	14,3	14,3

Der Kohlenwasserstoff ist sehr beständig; Salpetersäure greift ihn nur langsam an; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gekocht, verändert er sich ebenfalls nur allmählich und verschwindet erst nach mehrtägiger Behandlung. Charakteristische Produkte wurden dabei

[1]) Bull. soc. chim., n. s., 9, 288.

nicht beobachtet. Diese Substanz stimmt mit dem Terpilenhydrür überein, welches Berthelot durch Behandlung von Terpentinöl mit Jodwasserstoffsäure erhalten hat. Nun gibt Berthelot[1]) an, daß sein Körper bei 170° siedet, während der mit Jodphosphonium dargestellte bei 160° übergeht. Auffallend wäre es jedenfalls, wenn durch Reduktion aus dem bei 160° siedenden Terpentinöl ein 10° höher siedendes Produkt erhalten würde, da sonst bei der Wasserstoffaddition der Siedepunkt immer fällt. Es müßte dann wohl außer der Reduktion noch irgend ein anderer Vorgang im Molekül stattgefunden haben.

Fassen wir die obigen Resultate in bezug auf das Benzol und die Homologen desselben zusammen, so ergibt sich folgendes. Bei der Einwirkung des Jodphosphoniums nimmt Benzol keinen Wasserstoff auf, Toluol dagegen zwei, Xylol vier und Mesitylen sechs Atome dieses Elementes. Es ist die Wasserstoffaufnahme daher an die Gegenwart der Methylgruppe im Benzol gebunden, und zwar so, daß ein jedes Methyl die Addition von zwei Wasserstoffatomen veranlaßt. Bei der Reduktion der aromatischen Säuren ist bisher, mit Ausnahme der Benzoleïnsäure, bei deren Bildung die Benzoesäure vier H aufnimmt, ein ähnlicher Zusammenhang zwischen der Anzahl der Carboxyle und der hinzutretenden H-Atome beobachtet worden, indem diese Säuren für je ein Carboxyl immer nur 1 At. H binden.

Die einfachste Erklärung dieser Abhängigkeit ist die Annahme, welche Graebe in seiner Arbeit über die Hydrophtalsäure gemacht hat: daß nämlich der Wasserstoff an diejenigen C-Atome des Benzols tritt, an denen die Seitenketten befindlich sind. Ist danach nur eine Seitenkette vorhanden, so muß die Substanz zwei H-Atome aufnehmen; sind zwei vorhanden, so müssen dagegen zwei Fälle unterschieden werden. Wenn die beiden Carboxyle an einem Paar doppelt gebundener C-Atome sitzen, so veranlassen sie nur die Aufnahme von 2 At. H; sind sie dagegen an nicht benachbarten befindlich, so müssen sie vier Atome fixieren. Diese Ansicht stimmt zwar mit den vorliegenden Tatsachen überein, da die der Stellung (1, 2) entsprechende Phtalsäure zwei, das der Stellung (1, 3) und (1, 4) entsprechende Xylol und Isoxylol vier, und das die Gruppierung (1, 3, 5) enthaltende Mesitylen 6 At. Wasserstoff fixiert; indessen ist es zur Aufstellung einer allgemeinen Regel durchaus notwendig, das Verhalten der Iso- und der Terephtalsäure gegen Natriumamalgam zu studieren. Das Verhalten der vierbasischen Säuren zeigt übrigens, daß diese Regel jedenfalls nur die obere Grenze der Reduktion unter den angegebenen Bedingungen angibt, da sowohl die Isopyro- als auch die Pyromellithsäure nur 4 At. H aufnehmen, während der Regel nach nur die der Stellung (1, 2, 3, 4) entsprechende Substanz vier, die beiden anderen (1, 2, 4, 5) und (1, 2, 3, 5) dagegen sechs binden müßten.

---

[1]) Bull. soc. chim., Janvier 1869, 19.

Die Frage nach der Abhängigkeit der Anzahl der aufgenommenen H-Atome von der Stellung der Seitenketten ist hauptsächlich für die Untersuchung der Isomerien von Wichtigkeit; für das Studium der Reduktionserscheinungen des Benzols ist sie dagegen nur von untergeordnetem Interesse, weil das Verhalten der Benzoesäure gegen Natriumamalgam und das des Benzols gegen rauchende Jodwasserstoffsäure beweist, daß der Wasserstoff auch ohne Hilfe von Seitenketten aufgenommen werden kann. Für diesen letzteren Zweck ist es von viel größerer Bedeutung, die Grenze festzustellen, bis zu welcher die Reduktion mit oder ohne Hilfe von Seitenketten gehen kann.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Jodphosphonium addieren sich im höchsten Falle 6 At. Wasserstoff, und es entstehen Abkömmlinge, die sich von einem Kohlenwasserstoff C_6H_{12} ableiten. Dieser Kohlenwasserstoff ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein geschlossener Ring, da seine Derivate, das Hexahydromesitylen und die Hexahydromellithsäure, mit Leichtigkeit wieder in Benzolabkömmlinge übergeführt werden können. Berthelot gibt nun an, daß rauchende Jodwasserstoffsäure die Reduktion noch einen Schritt weiter treibt. Als er Benzol mit diesem Reagens auf 280° erhitzte, bekam er einen Kohlenwasserstoff, der weder von Brom noch von rauchender Schwefel- oder Salpetersäure angegriffen wurde, und den er für identisch mit dem Hexylwasserstoff hält.

Es wäre ihm danach also gelungen, die geschlossene Kette C_6H_{12} durch Addition von 2 H zu sprengen und in ein Glied der Grubengasreihe zu verwandeln. Leider hat Berthelot bisher aber noch nicht den experimentellen Beweis davon gegeben, da noch keine Analyse dieses Kohlenwasserstoffs vorliegt. Die Beständigkeit dieses Körpers kann nämlich nicht dafür angeführt werden, da der geschlossene Ring C_6H_{12} ebensogut der Einwirkung oben genannter Reagentien widerstehen könnte. In der Tat nimmt die Beständigkeit aller aromatischen Kohlenwasserstoffe mit der Reduktion zu, und es ist sehr wahrscheinlich, daß der ganz symmetrische Ring C_6H_{12} den Reagentien einen eben so starken Widerstand leistet, als der Hexylwasserstoff. Um diese Frage zu entscheiden, ist es um so notwendiger, die analytischen Resultate Berthelots zu kennen, als die Festigkeit der Bindung in den verschiedenen Benzolderivaten Regeln gehorcht, die wegen ihrer Komplikation noch nicht übersehen werden können. Warum ist z. B. das Mesitylen so leicht durch Oxydationsmittel angreifbar, während das Xylol ihnen den größten Widerstand entgegenstellt? Weshalb verliert ferner die Benzoleïnsäure schon an der Luft den Wasserstoff? ein Verhalten, das mit der Beständigkeit der reduzierten Kohlenwasserstoffe seltsam kontrastiert. Das Einzige, was sich mit Deutlichkeit herauslesen läßt, ist die Bedeutung, welche die Seitenketten für die Reduktion haben; im übrigen muß man hoffen, daß eine Erweiterung des experimentellen Materials die gewünschte Aufklärung bringen wird. Ich habe zwar zu meinem Be-

dauern die Fortführung dieser Arbeit wegen der giftigen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs aufgeben müssen; dagegen bin ich noch mit den aromatischen Säuren beschäftigt, welche, wie ich hoffe, noch manche Ausbeute auf diesem Gebiete liefern werden. Wenn dann auch die analytischen Resultate Berthelots vorliegen, wird man dieses Kapitel einer gründlichen Diskussion unterwerfen können, ohne sich der Gefahr auszusetzen, voreilig zu verallgemeinern.

Über die Wirkung des Jodphosphoniums auf andere Körper habe ich noch mit Herrn Ludwig aus Wien einige Versuche angestellt. Bringt man Säurechloride damit zusammen, so entweicht Salzsäure und Phosphorwasserstoff, indem das Jodid der Säure entsteht. Erwärmt man dieses mit Jodphosphonium weiter, so tritt Reduktion ein, zu gleicher Zeit aber auch Bildung von Phosphorkörpern, die die Reaktion verwickelt. Interessant ist dagegen die Wirkung auf gewöhnlichen Äther. In der Kälte reagieren beide Körper nicht aufeinander, aber schon bei der Wärme der Hand tritt eine lebhafte, gleichmäßige Entwickelung von Phosphorwasserstoff ein, und der Äther wird quantitativ in Jodäthyl und Wasser gespalten.

---

61. Über die Mellithsäure.

(Berlin; Ber. 4, 273 [1871].)

Bei einer eingehenderen Untersuchung der Isopyromellithsäure hat sich herausgestellt, daß diese Säure ein Gemenge von zwei isomeren vierbasischen Säuren ist, denen unter Umständen noch eine dritte Substanz beigemengt ist. Zur Trennung dieser Säuren eignet sich folgender Weg am besten. Die durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure erhaltene Masse wird mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und das rötliche Extrakt mehrmals mit kaltem Wasser aufgenommen. Die von der ungelöst bleibenden Trimesinsäure abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene farblose Flüssigkeit konzentriert. Nach einigem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von voluminösen, weißen Nadeln von Prehnomalsäure. Die Mutterlauge wird mit Chlorbaryum gefällt und diese Operation nach Entfernung des Baryts und der Salzsäure mehrere Male wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird. Die vereinigten Niederschläge enthalten die Prehnitsäure, die Mutterlauge die Mellophansäure, aber noch durch Hydrosäuren verunreinigt. Zur Entfernung der letzteren versetzt man die Lösung mit Salzsäure, filtriert das auskristallisierte ab und läßt die Flüssigkeit einige Zeit stehen. Dabei kristallisiert die Mellophansäure aus, deren Reinheit daran erkannt werden kann, daß sie sich beim Schmelzen nicht bräunt und eisblumenartig erstarrt. Sollte

dies nicht der Fall sein, so muß sie geschmolzen und mit trockenem Äther extrahiert werden: der Rückstand ist reine Mellophansäure.

Die Prehnitsäure, eine Tetracarbonsäure des Benzols, ist leicht löslich in Wasser und kristallisiert aus der konzentrierten Lösung in sehr großen, aber undeutlich ausgebildeten und zu Gruppen vereinigten Prismen, welche Ähnlichkeit mit dem Minerale Prehnit besitzen. Die Kristalle besitzen die Zusammensetzung $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2\,H_2O$. Beim Erhitzen verlieren dieselben zuerst das Kristallwasser, schmelzen dann bei 237 bis 250° unter Anhydridbildung. Die geschmolzene Masse erstarrt schnell bei 220° zu salmiakähnlichen Kristallen und schmilzt dann von neuem bei 239°. Mit Chlorbaryum gibt die wässerige Lösung einen Niederschlag von kleinen, oktaedrischen Kristallen, welche die Zusammensetzung $(C_{10}O_8H_5)_2Ba + 3\,H_2O$ oder $+ 4\,H_2O$ haben. Der Methyläther der Prehnitsäure kristallisiert in kleinen, dicken, konzentrisch gruppierten Prismen, die unzersetzt sublimieren, bei 104 bis 108° schmelzen und bei 81 bis 70° erstarren. Natriumamalgam verwandelt die Säure in die sirupartige Hydroprehnitsäure, welche beim Erhitzen Isophtalsäure neben zurückgebildeter Prehnitsäure liefert. Aus diesen Eigenschaften ergibt sich, daß die Prehnitsäure bei einiger Ähnlichkeit mit der isomeren Pyromellithsäure doch leicht von dieser durch die Löslichkeit in Wasser, die Kristallform, den Schmelzpunkt und durch die Form des Niederschlages mit Chlorbaryum unterschieden werden kann.

Die Mellophansäure ist die dritte Tetracarbonsäure des Benzols. Sie ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus in kleinen, undeutlich ausgebildeten und zu Krusten vereinigten Kristallen, welche kein Kristallwasser enthalten. Aus einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sie sich in zusammengehäuften feinen Prismen aus. Die Säure fängt bei 215° an zusammenzusintern, ist bei 238° unter Anhydridbildung vollständig geschmolzen, erstarrt dann beim Abkühlen schnell in Form von Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge wieder unkenntlich werden, und schmilzt in diesem Zustande bei 164°. Chlorbaryum fällt die Lösung nicht. Aus Mangel an Material war es bisher nicht möglich, die reine Mellophansäure mit Natriumamalgam und dann mit Schwefelsäure zu behandeln. Es ist indessen kaum daran zu zweifeln, daß sie unter diesen Umständen Hemimellith- und Phtalsäure liefern würde, da das als Isopyromellithsäure bezeichnete Gemenge von Prehnit- und Mellophansäure Isophtal-, Phtal- und Hemimellithsäure gegeben, während die Prehnitsäure allein nur Isophtalsäure geliefert hat.

Die Prehnomalsäure[1]) $C_{10}O_9H_8$ wird in wechselnden Mengen erhalten, weil sie durch Schwefelsäure beim Erhitzen in Prehnitsäure verwandelt wird. Daher ist sie auch bei den früheren Versuchen, wo stärker und anhaltender erhitzt wurde, nicht beobachtet worden. Diese

---

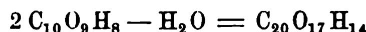
[1]) Ber. 3, 61 als Mesohydromellithsäure mit der falschen Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ beschrieben. (Die Abhandlung ist in diese Sammlung nicht aufgenommen. D. H.)

Säure zeigt ein sehr verschiedenes Verhalten in bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser. Dampft man ihre Lösung in der Wärme ein, so erhält man eine unkristallisierte Masse, die sich in Wasser leicht löst; nach einiger Zeit erstarrt diese Lösung aber zu einem dicken Brei von voluminösen Nadeln, die sich nur sehr schwer wieder lösen. Ebenso verhindert eine kleine Menge von dem braunen Körper, der sich beim Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure bildet, die Ausscheidung derselben, und sie gelingt erst, wenn man den Farbstoff durch Behandlung mit Blei und Schwefelwasserstoff entfernt hat. Dies beruht offenbar auf einer Anhydridbildung; die Prehnomalsäure besitzt nämlich, wie aus dem folgenden hervorgeht, die Zusammensetzung Prehnitsäure und Wasser:



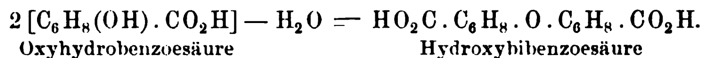
$$C_{10}O_8H_6 + H_2O = C_{10}O_9H_8,$$

indem sich wahrscheinlich das Wasser als H und OH an das Benzol anlagert. Dieses OH scheint sehr zur Anhydridbildung geneigt, da die bei 100° getrocknete Säure die Zusammensetzung



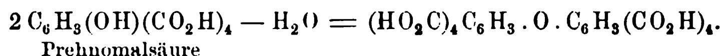
$$2\,C_{10}O_9H_8 - H_2O = C_{20}O_{17}H_{14}$$

besitzt, während die kristallisierte $C_{20}O_{17}H_{14} + 4\,H_2O$, also wahrscheinlich auch schon das Anhydrid ist. Die Säure ist vierbasisch, das Silbersalz hat die Formel $C_{10}O_9H_4Ag_4$. Das eigentümliche Verhalten dieser Substanz erschwerte anfangs das Verständnis ihrer Natur; während es nämlich leicht zu begreifen ist, daß heiße konzentrierte Schwefelsäure Wasser abspaltet und die Prehnomal- in die Prehnitsäure verwandelt, so ist es auffallend, daß wässeriges Brom dieselbe Wirkung auf die Säure ausübt. Noch sonderbarer ist es aber, daß dasselbe auch bei der Ätherbildung stattfindet. Behandelt man das Silbersalz mit Jodmethyl bei 100°, so erhält man einen Äther, der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Prehnitsäuremethyläthers besitzt und nach dem Kochen mit Kali reine Prehnitsäure liefert. Die Prehnomalsäure steht übrigens nicht ohne Analogie da, die Hydroxybibenzoesäure Ottos ist eine ganz ähnliche Substanz:



$$2\,[C_6H_8(OH).CO_2H] - H_2O = HO_2C.C_6H_8.O.C_6H_8.CO_2H.$$

Oxyhydrobenzoesäure — Hydroxybibenzoesäure



$$2\,C_6H_3(OH)(CO_2H)_4 - H_2O = (HO_2C)_4C_6H_3.O.C_6H_3(CO_2H)_4.$$

Prehnomalsäure

Die bei 100° getrocknete Prehnomalsäure schmilzt bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit unter Entwickelung von Wasserdämpfen, bei höherer Temperatur destilliert sie, wie es scheint, ohne Zersetzung als farbloses Öl, das firnisartig erstarrt und bei 180° von neuem schmilzt. Die Lösung wird durch Chlorbaryum gefällt.

Mit Ausnahme der fünfbasischen Säure sind jetzt also alle Carbonsäuren des Benzols, welche nach Kekulés Theorie möglich sind, dargestellt:

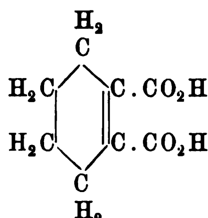
$C_6(CO_2H)_6$,	Mellithsäure.		
$C_6(CO_2H)_4H_2$,	Pyromellithsäure,	Prehnitsäure,	Mellophansäure.
$C_6(CO_2H)_3H_3$,	Trimellithsäure,	Trimesinsäure,	Hemimellithsäure.
$C_6(CO_2H)_2H_4$,	Terephtalsäure,	Isophtalsäure,	Phtalsäure.
$C_6(CO_2H)H_5$,	Benzoesäure.		

Bei der Destillation der Hydropyromellithsäure erhält man, wie ich schon früher[1]) mitgeteilt habe, eine Säure von der Zusammensetzung der Tetrahydrophtalsäure. Es destilliert dabei ein Öl über, welches in weißen, blätterigen Massen erstarrt und die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ besitzt, also das Anhydrid der Säure ist. Dies Anhydrid schmilzt bei 68° und destilliert in kleineren Mengen unverändert über, in Wasser ist es unlöslich, in Äther leicht löslich und kristallisiert beim Verdunsten desselben in harten glänzenden Blättern. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen, Wasser fällt daraus das unveränderte Anhydrid in großen Blättern. Bei stärkerem Erhitzen tritt Gasentwickelung ein, und die Substanz wird allmählich ganz zerstört, ohne daß sich Phtalsäure oder Benzoesäure bildete. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid in die leicht lösliche Säure über, die in Blättern kristallisiert, bei 96° schmilzt und dabei wieder in das Anhydrid verwandelt wird. Die Säure ist zweibasisch. Nach diesem Verhalten erscheint es zweifelhaft, ob die Tetrahydrophtalsäure noch zur Benzolgruppe gehört, oder ob die geschlossene Kette bei der Destillation gesprengt worden. Das Verhalten gegen Reduktionsmittel zeigt indessen, daß sie noch ein Benzolabkömmling ist, da Natriumamalgam und Jodwasserstoff nur zwei Wasserstoffatome hinzufügen. Erhitzt man die Tetrahydrophtalsäure mit destillierter Jodwasserstoffsäure bei 230°, so erhält man eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, in undeutlichen, kleinen, harten Kristallen sich abscheidende Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$, die Hexahydrophtalsäure. Diese Substanz schmilzt bei 203 bis 205° und erstarrt in Nadeln, sie ist zweibasisch. Das Bleisalz kristallisiert und besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{10}PbO_4 + H_2O$. Wenn die Benzolkette in der Tetrahydrophtalsäure gesprengt wäre, so würde aller Wahrscheinlichkeit nach die Reduktion bis zu $C_8H_{14}O_4$, zur Korksäure, fortgeschritten sein, so aber ergibt sich, daß die Hexahydrophtalsäure die Dicarbonsäure des vollständig reduzierten Benzols C_6H_{12} ist, desselben Kohlenwasserstoffs, der auch der Hexahydromellithsäure zugrunde liegt. Man hat demnach folgende Reihe:

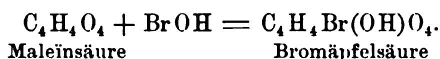
	Korksäure,	$C_8H_{14}O_4$,
Benzolabkömmlinge	Hexahydrophtalsäure,	$C_8H_{12}O_4$,
	Tetrahydrophtalsäure,	$C_8H_{10}O_4$,
	Hydrophtalsäure,	$C_8H_8O_4$,
	Phtalsäure,	$C_8H_6O_4$.

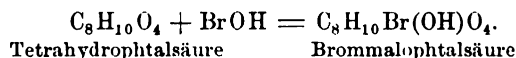
[1]) Ber. 3, 61.

In bezug auf die Konstitution der Tetrahydrophtalsäure bleibt noch die Stellung der Carboxyle und die Verteilung der vier H-Atome zu untersuchen. Die grosse Neigung zur Anhydridbildung läßt kaum eine andere Annahme zu, als daß die Carboxyle, wie in der Phtalsäure, an benachbarte C-Atome gebunden sind, und die Wasserstoffatome gehören wahrscheinlich den vier anderen C-Atomen zu, weil die Hydrophtalsäure, wie man ohne Bedenken mit Graebe und Born annehmen kann, die Wasserstoffatome an den mit Carboxylen behafteten C-Atomen trägt und diese Säure in der Hitze sich zersetzt, während die Tetrahydrophtalsäure ohne Zersetzung überdestilliert. Man kommt so zu folgender Formel für die Tetrahydrophtalsäure:

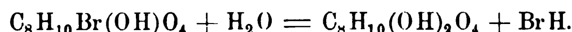


Das Verhalten der Tetrahydrophtalsäure gegen Brom steht mit dieser Auffassung in vollständiger Übereinstimmung. Bringt man Brom zu einer wässerigen Lösung der Tetrahydrophtalsäure, so verschwindet seine Farbe, und man erhält nach Zusatz von zwei Atomen eine Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten über Schwefelsäure weiße, harte Krusten von der Zusammensetzung $C_8H_{10}Br(OH)O_4$ liefert. Diese Substanz steht zur Tetrahydrophtalsäure in derselben Beziehung, wie die Bromäpfelsäure zur Maleïnsäure:


$$\underset{\text{Maleïnsäure}}{C_4H_4O_4} + BrOH = \underset{\text{Bromäpfelsäure}}{C_4H_4Br(OH)O_4}.$$


$$\underset{\text{Tetrahydrophtalsäure}}{C_8H_{10}O_4} + BrOH = \underset{\text{Brommalophtalsäure}}{C_8H_{10}Br(OH)O_4}.$$

Die Brommalophtalsäure ist in Wasser leicht löslich und sehr leicht zersetzbar. Mit Barytwasser erwärmt, gibt sie Brombaryum und das Barytsalz einer neuen Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_6$:

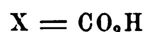

$$C_8H_{10}Br(OH)O_4 + H_2O = C_8H_{10}(OH)_2O_4 + BrH.$$

Die Entstehung dieser Säure, der Tartrophtalsäure, entspricht der Bildung der Weinsäure aus der Bromäpfelsäure. Die Tartrophtalsäure ist zweibasisch, sehr leicht in Wasser löslich und kristallisiert daraus in sehr großen, schön ausgebildeten Prismen. Sie destilliert bei höherer Temperatur unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes. Das sirupartige Destillat besitzt einen eigentümlichen Geruch nach wasserstoffärmeren Aldehyden und enthält unter anderem auch unveränderte Tartrophtalsäure. Die Säure ist zweibasisch, das Barytsalz

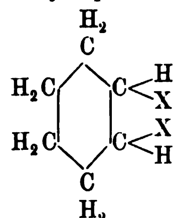
scheidet sich in der Kälte in dünnen Blättchen, in der Wärme in körnigen Prismen ab, das Bleisalz kristallisiert in konzentrisch vereinigten feinen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind; es besitzt getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_{10}PbO_6$. Man hat also folgende parallele Reihen:

Hexahydrophtalsäure,	$C_8H_{12}O_4$	$C_4H_6O_4$,	Bernsteinsäure,
Tartrophtalsäure,	$C_8H_{12}O_6$	$C_4H_6O_6$,	Weinsäure,
Brommalophtalsäure,	$C_8H_{11}BrO_5$	$C_4H_5BrO_4$,	Bromäpfelsäure,
Tetrahydrophtalsäure,	$C_8H_{10}O_4$	$C_4H_4O_4$,	Maleïnsäure.

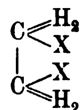
Und wenn die obigen Annahmen über die Konstitution der Tetrahydrophtalsäure richtig sind, so hat man in bezug auf die Zone, welche die Carboxyle und die daran sitzenden Kohlenstoffatome umfaßt, die vollständigste Analogie, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



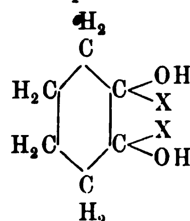
Hexahydrophtalsäure



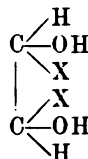
Bernsteinsäure



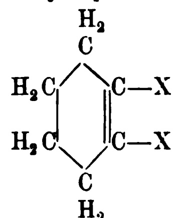
Tartrophtalsäure



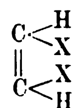
Weinsäure



Tetrahydrophtalsäure



Maleïnsäure



Es ist jedenfalls eine bemerkenswerte Art der Homologie, welche die Pflanzensäuren mit der aromatischen Gruppe verknüpft.

69. Über die Mellithsäure.

Zweite Abhandlung.

(Berlin; Lieb. Ann. **166**, 325 [1873].)

Erstes Kapitel: Die Polycarbonsäuren des Benzols.

Verhalten der Hydromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

In der ersten Abhandlung über die Mellithsäure [Lieb. Ann., Suppl.-Bd. 7, 20 [1])] habe ich angegeben, daß die Hydromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure Trimesinsäure und Isopyromellithsäure gibt. Bei der weiteren Verfolgung des Gegenstandes hat sich nun herausgestellt, daß die Isopyromellithsäure ein Gemenge zweier isomeren Säuren, der Prehnitsäure und der Mellophansäure ist, und daß sich außerdem bei dieser Reaktion noch eine vierte Säure, die Prehnomalsäure bildet, die aber durch stärkeres Erhitzen wieder zerstört und in Prehnitsäure verwandelt wird.

Will man die Prehnomalsäure gewinnen, so erwärmt man die Hydromellithsäure oder auch die Isohydromellithsäure, welche dieselben Zersetzungsprodukte liefert, aber wie es scheint etwas beständiger ist, mit 4 bis 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure in einer Retorte so allmählich, daß die Schwefelsäure erst nach sechs bis acht Stunden an den Wänden in die Höhe zu steigen beginnt, und unterbricht dann die Operation. Handelt es sich nur um die Darstellung der vierbasischen Säuren, so steigert man die Temperatur, bis die Hälfte der Schwefelsäure überdestilliert ist. In allen Fällen erhält man jedoch die genannten vier Säuren nebeneinander in wechselnden Mengen. Die Schwefelsäure wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der bräunliche Rückstand mit wenig kaltem Wasser aufgenommen. Dabei bleibt ein Teil der Trimesinsäure ungelöst, der Rest muß durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen mit wenig Wasser, bis die Masse sich ganz klar löst, abgeschieden werden. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird nun mit Ammoniak neutralisiert, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrierte, farblose Flüssigkeit durch Eindampfen konzentriert. Nach 24 Stunden findet man die Flüssigkeit in einen Brei von weißen Nadeln, die aus Prehnomalsäure bestehen, verwandelt, vorausgesetzt, daß das Erhitzen der Hydromellithsäure mit der konzentrierten Schwefelsäure nicht zu weit getrieben war. Diese Trennungsmethode der Trimesinsäure von der Prehnomalsäure beruht darauf, daß der Farbstoff, welcher in der ursprünglichen Masse enthalten und erst durch das Schwefelblei daraus

[1]) Seite 837 dieser Sammlung. D. H.

entfernt wird, die in reinem Wasser schwer lösliche Prehnomalsäure in Lösung erhält, während die Trimesinsäure sich zum größten Teil abscheidet. Die von der Prehnomalsäure getrennte Mutterlauge enthält nun, außer einer gewissen Menge von Prehnomalsäure und von einigen nicht näher untersuchten Hydrosäuren, nur noch Prehnitsäure und Mellophansäure.

Zur Gewinnung der Prehnitsäure versetzt man die Mutterlauge mit Chlorbaryum, erhitzt und läßt kurze Zeit stehen, bis der Niederschlag, der aus prehnitsaurem und prehnomalsaurem Baryum besteht, nicht mehr zunimmt, entfernt dann den Baryt, welcher in der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit enthalten ist, durch Schwefelsäure, dampft zur Verjagung der frei gewordenen Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, fällt mit Chlorbaryum und wiederholt diese Operationen, bis Chlorbaryum in der wässerigen und von Salzsäure freien Lösung keinen Niederschlag hervorbringt. Die vereinigten Niederschläge werden in verdünnter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit, nach Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure, zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird darauf in Wasser gelöst und die Lösung mit kleinen Mengen Äther extrahiert, bis derselbe beim Verdunsten nicht mehr einen schwer löslichen Rückstand hinterläßt. Hierdurch wird die Prehnitsäure von der Prehnomalsäure getrennt, weil die letztere sich sehr viel leichter in Äther löst. Die konzentrierte wässerige Flüssigkeit liefert endlich beim Verdunsten große Kristalle von Prehnitsäure.

Die Reinigung der Mellophansäure ist mit größeren Schwierigkeiten verbunden, weil sie in ihrem Verhalten mehr Ähnlichkeit mit den begleitenden Hydrosäuren besitzt. Zu diesem Zwecke versetzt man die konzentrierte Lösung der nach Entfernung der Prehnitsäure verbleibenden unreinen Mellophansäure mit Salzsäure und läßt stehen, bis die Menge der Kristalle nicht mehr zunimmt, trennt das auskristallisierte Gemenge von Mellophansäure mit nicht näher untersuchten Hydrosäuren von der Mutterlauge und schmilzt dasselbe nach dem Trocknen vorsichtig. Die geschmolzene braune Masse wird fein pulverisiert und mit trockenem Äther extrahiert, welcher die Hydrosäuren auszieht, während ein Anhydrid der Mellophansäure zurückbleibt. Nach dem Auflösen desselben in Wasser wird durch Zusatz von Salzsäure die reine Mellophansäure in farblosen Nadeln abgeschieden. In dem folgenden Abschnitt sind die Prehnitsäure und die Mellophansäure genauer beschrieben; die Prehnomalsäure gedenke ich erst in einer späteren Mitteilung abzuhandeln, weil das Studium derselben noch nicht ganz beendigt ist. Die in einer vorläufigen Mitteilung[1]) über diese Säure gemachten Angaben haben sich übrigens bei der Fortsetzung der Untersuchung bestätigt.

---

[1]) Ber. **4**, 274.

Prehnitsäure.

Die Prehnitsäure wird nach der oben gegebenen Vorschrift, durch Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, bis die Hälfte der Säure überdestilliert ist, gewonnen. Sollte die Säure sich nicht klar in wenig Wasser lösen, so enthält sie Prehnomalsäure oder Trimesinsäure, von denen sie leicht durch wiederholtes Ausschütteln der wässerigen Lösung mit wenig Äther, bis derselbe beim Verdunsten einen leicht und vollkommen in wenig Wasser löslichen Rückstand hinterläßt, befreit werden kann.

Die Prehnitsäure ist leicht löslich in Wasser und wird von Äther daraus nur langsam aufgenommen. Sie kristallisiert aus der konzentrierten wässerigen Lösung beim Stehen oder langsamen Verdunsten in sehr großen, aber undeutlich ausgebildeten Prismen, welche zu Gruppen vereinigt sind und Ähnlichkeit mit dem Minerale Prehnit besitzen. Die Kristalle enthalten Kristallwasser, welches sie über 100° verlieren. Bei 237° beginnt die getrocknete Säure zu schmelzen und wird unter Entwickelung von Wasserdämpfen und Anhydridbildung bei 250° ganz flüssig. Die geschmolzene Masse erstarrt bei 220° sogleich zu Kristallen, die bei 239° wieder schmelzen. Bei höherer Temperatur destilliert das Anhydrid ohne Zersetzung als ein farbloses Öl über, das schnell zu einem Gewirr von salmiakähnlichen Kristallen erstarrt. Aus der konzentrierten wässerigen Lösung wird die Säure durch Salzsäure in Kristallen gefällt.

Die Analyse der nach verschiedenen Methoden dargestellten Säure ergab folgende Zahlen:

I. 0,303 g der lufttrockenen, aus Hydromellithsäure dargestellen Substanz verloren bei 110° 0,0383 Kristallwasser.
II. 0,2350 g derselben, bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,4040 CO_2 und 0,0567 H_2O.
III. 0,2870 g der lufttrockenen, aus Prehnomalsäure mit Brom dargestellten Substanz verloren bei 120° 0,0370 Kristallwasser.
IV. 0,2265 g derselben, bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,3890 CO_2 und 0,0528 H_2O.
V. 0,2447 g der geschmolzenen Substanz gaben 0,4585 CO_2 und 0,0447 H_2O

Die Formel $C_{10}O_8H_6 + 2H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden III
Kristallwasser	12,4	12,6	12,9

Die Formel $C_{10}O_8H_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden II	Gefunden IV
C	47,2	46,9	46,8
H	2,4	2,7	2,6

Die Formel $C_{10}O_7H_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden V
C	50,8	51,1
H	1,7	2,1

Die Prehnitsäure ist also eine Tetracarbonsäure des Benzols von der Formel $C_6H_2(CO_2H)_4$ und enthält im kristallisierten Zustande 2 Mol. Kristallwasser, die über 100° fortgehen. Beim Schmelzen tritt Anhydridbildung ein, und zwar entsteht zunächst das erste Anhydrid von der Formel $C_6H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O \atop (CO_2H)_2$. Ob das zweite Anhydrid existiert, ist noch nicht nachgewiesen.

Die Prehnitsäure ist eine starke, vierbasische Säure. Die Salze haben große Ähnlichkeit mit denen der isomeren Pyromellithsäure; so fällt Chlorbaryum z. B. beide Säuren und zwar die Prehnitsäure in der Kälte in kurzen Prismen, in der Wärme in Nadeln, die Pyromellithsäure ebenfalls in Nadeln. Zur Unterscheidung der beiden Säuren dient daher besser die Löslichkeit der freien Säuren in Wasser, da die Pyromellithsäure in kaltem Wasser schwer, die Prehnitsäure dagegen leicht löslich ist.

Die Salze der Alkalien sind nicht näher untersucht, doch scheinen die sauren Salze nach einigen Beobachtungen sehr leicht zu kristallisieren.

Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Chlorbaryum in der Kälte nach einiger Zeit einen kristallinischen Niederschlag, der nach Professor Groths Bestimmung aus rhombischen, mit einem Brachydoma versehenen Prismen besteht, in der Wärme sogleich sternförmig gruppierte Nadeln. Beide Salze sind in Salzsäure löslich; mit essigsaurem Baryt sofort einen aus kleinen, kurzen, zusammengewachsenen Nadeln bestehenden Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich ist. Barytwasser verhält sich ebenso; mit essigsaurem Kalk in der Kälte einen sich allmählich abscheidenden, aus Warzen bestehenden Niederschlag, der sich in der Wärme schnell vermehrt. In Essigsäure nicht löslich. Mit essigsaurem Zink keinen Niederschlag, ebenso mit Kupfervitriol. Mit essigsaurem Kupfer in nicht zu verdünnter Lösung in der Kälte sofort einen hellblauen Niederschlag, der sich in der Wärme rasch absetzt; undeutlich kristallinisch, in Essigsäure leicht löslich. Mit Eisenvitriol keinen, mit Eisenchlorid in der Kälte keinen, in der Wärme einen voluminösen, braunen Niederschlag. Mit essigsaurem Blei in der Kälte einen flockigen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, der sich in der Wärme schnell als unkristallinisches Pulver absetzt. Mit salpetersaurem Silber in der Kälte sofort einen kristallinischen, schweren Niederschlag, der aus einzelnen und zu Gruppen vereinigten spitzen Nadeln besteht; schwärzt sich beim Kochen nicht.

Die mit Ammoniak neutralisierte wässerige Lösung der Säure gibt mit essigsaurem Baryt einen sehr feinkörnigen Niederschlag, der sich

nach dem Erwärmen schnell absetzt. Mit essigsaurem Kalk in der Kälte keinen Niederschlag, beim schwachen Erwärmen eine Ausscheidung von Büscheln sehr langer, dünner Nadeln, die selbst in konzentrierter Essigsäure unlöslich sind. Mit essigsaurem Zink in der Kälte und in der Wärme keinen Niederschlag. Mit Eisenvitriol in der Kälte keinen, in der Wärme einen hellgelben, schweren, unkristallinischen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid einen hellbraunen, flockigen Niederschlag, der sich in warmer Essigsäure löst. Mit essigsaurem Blei einen voluminösen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schnell absetzt und auch in warmer Essigsäure unlöslich ist. Gegen essigsaures Kupfer und salpetersaures Silber verhält sich das Ammoniaksalz wie die freie Säure.

Bei einem Vergleiche dieser Reaktionen mit dem Verhalten des S. 839 der ersten Abhandlung als Isopyromellithsäure beschriebenen Gemisches von Prehnitsäure, Mellophansäure und anderen Säuren, wird man eine große Übereinstimmung finden. Dies rührt nicht nur davon her, daß die Prehnitsäure in der Regel den Hauptbestandteil des Gemisches bildet, sondern auch von dem Umstande, daß sie wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Metallverbindungen in vielen Fällen allein ausgefällt wird.

Die Analyse der Blei- und Barytsalze ergab folgende Zahlen:

0,2875 g des im Exsiccator getrockneten Bleisalzes gaben 0,1799 Pb.

Die Formel $C_{10}O_8H_2Pb_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pb	62,3	62,5

0,3385 g des in der Wärme mit Chlorbaryum und der freien Säure erhaltenen Niederschlages, der aus Nadeln, mit einigen Prismen darunter, bestand, verloren, bei 170° getrocknet, 0,0145 Kristallwasser.

0,3240 g derselben getrockneten Substanz gaben 0,1895 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_{10}O_8H_4Ba + H_2O$ verlangt 4,4 Proz. Kristallwasser gefunden 4,3 Proz.

Die Formel $C_{10}O_8H_4Ba$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ba	35,2	34,4

Das in Nadeln kristallisierende Salz enthält also zwei Wasserstoff durch Baryum vertreten, während in dem in der Kälte gefällten prismatischen, nach der schon in der ersten Abhandlung S. 840 mitgeteilten Analyse nur 1 At. H substituiert ist. Dieses Salz, welches durch Fällen des Isopyromellithsäure genannten Säuregemisches mit Chlorbaryum erhalten war, zeigte nämlich in getrocknetem Zustande die Zusammensetzung $(C_{10}O_8H_5)_2Ba$. Reine Prehnitsäure lieferte ebenfalls, mit Chlorbaryum in der Kälte versetzt, Prismen von der Zusammensetzung:



$$(C_{10}O_8H_5)_2Ba + 3\,H_2O.$$

0,2612 g Substanz verloren bei 180° 0,0224 Kristallwasser. Dies entspricht 8,6 Proz.

Die Formel verlangt 8,4 Proz.

0,2403 g der getrockneten Substanz gaben 0,0894 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $(C_{10}O_8H_5)_2Ba$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,3	21,8

Der Prehnitsäuremethyläther bildet sich beim Übergießen des prehnitsauren Silbers mit Jodmethyl. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Masse in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt und der Äther zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Er wird so in kurzen, starken Nadeln erhalten, die auffallenderweise keinen bestimmten Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigten. Die Substanz schmolz nämlich bei 104 bis 108°, erstarrte zwischen 70 und 80° und schmolz wieder zwischen 104 und 109°. Der Äther destilliert unverändert über und erstarrt dann in kleinen Warzen.

Derselbe Äther wurde aus prehnomalsaurem Silber durch Behandlung mit Jodmethyl erhalten. Er kristallisierte aus Alkohol in derselben Form, schmolz bei 104 bis 108°, erstarrte bei 70 bis 80° und schmolz wieder bei 104 bis 117°. Das unregelmäßige Schmelzen und Erstarren rührt wahrscheinlich von geringen Verunreinigungen her, indessen war die Menge der zu Gebote stehenden Substanz zu gering, um sie durch öfteres Umkristallisieren zu reinigen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2314 g des aus prehnomalsaurem Silber dargestellten Äthers gaben 0,4599 CO_2 und 0,0984 H_2O.

Die Formel $C_6H_2(CO_2CH_3)_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	54,2	54,2
H	4,5	4,7

Hydroprehnitsäure.

Die Prehnitsäure wird leicht durch Natriumamalgam reduziert. Die Säure wurde in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und 16 Tage mit Natriumamalgam digeriert. Die mit Essigsäure neutralisierte Flüssigkeit wurde darauf in eine kochende Lösung von überschüssigem Bleizucker gegossen und der voluminöse, flockige Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Hydroprehnitsäure, welche übrigens ein Bestandteil des in der ersten Abhandlung S. 841 unter dem Namen Hydroisopyromellithsäure beschriebenen Gemisches von Hydrosäuren ist, wird nach dem Eindampfen der Flüssigkeit als ein Sirup erhalten, der zu einer gummiartigen, in Wasser leicht löslichen Masse eintrocknet. Die Säure wurde nicht weiter untersucht.

Verhalten der Hydroprehnitsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Da die Hydroisopyromellithsäure, welche im wesentlichen ein Gemenge von Hydroprehnit- und Hydromellophansäure ist, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, a. a. O., S. 843, Hemimellith-, Phtal- und Isophtalsäure gegeben hat, so war es von besonderem Interesse, zu sehen, welche von diesen Säuren der Hydroprehnitsäure ihren Ursprung verdanken.

Hydroprehnitsäure wurde deshalb mit 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, bis diese anfing, überzudestillieren, die Masse mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Das Extrakt enthielt Isophtalsäure und etwas regenerierte Prehnitsäure, und dieselben Säuren fanden sich auch in der zurückbleibenden schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, während es unmöglich war, eine andere Säure aufzufinden. Die Hydroprehnitsäure hat bei diesem Versuche also keine dreibasische Säure, sondern nur die zweibasische Isophtalsäure gegeben; es ist indessen damit nicht der Beweis geliefert, daß es auf diesem Wege nicht möglich ist, eine solche zu erhalten, weil zu dem Experimente nur 4 g Hydroprehnitsäure genommen werden konnten und die dreibasischen Säuren bei diesen Reaktionen nur in geringer Menge aufzutreten pflegen. Sollte sich bei einer Wiederholung eine dreibasische Säure auffinden lassen, so würde es aber nur Trimesin- oder Trimellithsäure sein können, weil die Hemimellithsäure sehr leicht in Phtalsäure und Benzoesäure zerfällt, welche bei dem obigen Versuche nicht bemerkt worden sind. Da die Hemimellithsäure hiernach also nicht von der Hydroprehnitsäure abstammt, so kann sie nur von der Zersetzung der Hydromellophansäure herrühren, da das als Hydroisopyromellithsäure bezeichnete Gemenge von Hydroprehnit- und Hydromellophansäure neben Isophtalsäure auch Hemimellithsäure geliefert hat. Indessen ist der direkte Beweis durch Behandlung von reiner Hydromellophansäure mit konzentrierter Schwefelsäure wegen Mangels an Material noch nicht geführt.

Mellophansäure.

Die Darstellung der Mellophansäure ist schon oben ausführlich beschrieben worden, es ist dabei nur noch zu bemerken, daß man gut tut, das Gemisch von Schwefelsäure und Hydromellithsäure so lange zu erhitzen, bis die Hälfte der Schwefelsäure überdestilliert ist, weil sich sonst eine große Menge von noch unbekannten Säuren mit einem größeren Wasserstoffgehalt bildet, deren Trennung von der Mellophansäure sehr umständlich ist. Die Art und Weise, wie man die Erhitzung vornimmt, scheint einen wesentlichen Einfluß auf die Quantität auszuüben, in der sich die einzelnen Säuren bilden, so wurde z. B. bei einem Versuche, wo die Schwefelsäure gleich bis zum Sieden erhitzt wurde, sehr wenig Trimesinsäure, bei einem anderen, der sehr langsam

vonstatten ging, sehr viel davon gefunden. Genauere Versuche darüber liegen indessen nicht vor.

Die Mellophansäure ist die dritte Tetracarbonsäure des Benzols und daher isomer mit der Pyromellith- und Prehnitsäure. Sie ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus in kleinen, undeutlich ausgebildeten und zu Krusten vereinigten Kristallen, welche kein Kristallwasser enthalten. Aus einer konzentrierten wässerigen Lösung wird sie durch Salzsäure in kurzen zusammengehäuften Prismen gefällt. Die Säure fängt bei 215° an zusammenzusintern, verliert Wasser, ist bei 238° vollständig geschmolzen, erstarrt dann beim Abkühlen schnell in Form von Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge wieder unkenntlich werden, und schmilzt in diesem Zustande bei 164°. Schon sehr geringe Verunreinigungen verhindern die Bildung von Eisblumen beim Erstarren. Als z. B. bei einer Darstellung der Mellophansäure, bei der das Erhitzen der Hydromellithsäure bis zum Destillieren von konzentrierter Schwefelsäure getrieben war, die Trimesin-, Prehnomal- und Prehnitsäure entfernt waren, hinterblieb eine Säure, welche, durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt, nach dem Schmelzen firnisartig erstarrte und trotzdem genau mit der Formel $C_{10}O_8H_6$ stimmende Zahlen gab.

Es wurden nämlich 47,3 Proz. C und 2,5 Proz. H gefunden, während die Formel 47,2 Proz. C und 2,4 Proz. H verlangt.

Nach dem Schmelzen der Masse, Ausziehen der gepulverten Substanz mit Äther, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Filtrieren und Fällen mit Salzsäure wurde reine Mellophansäure erhalten, die nach dem Schmelzen eisblumenartig erstarrte und ganz dieselben Zahlen bei der Analyse gab.

0,2264 g dieser bei 110° getrockneten Substanz gaben nämlich 0,3918 CO_2 und 0,0509 H_2O.

Die Formel $C_{10}O_8H_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	47,2	47,2
H	2,4	2,5

Die Mellophansäure unterscheidet sich von den beiden isomeren Säuren dadurch, daß sie mit Chlorbaryum weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag gibt. Mit nicht zu viel Barytwasser gibt die wässerige Lösung in der Kälte einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schnell unter Bildung von kleinen, platten, zu Gruppen vereinigten Kristallnadeln absetzt, die sich in Essigsäure leicht, in heißem Wasser nicht lösen. Mit essigsaurem Kalk keine Fällung. Mit salpetersaurem Silber in der Kälte sofort einen Niederschlag, der sich beim Kochen in der Flüssigkeit löst und beim Erkalten unverändert in Form von Nadeln, die zu undeutlichen Gruppen verwachsen sind, herauskristallisiert. Mit essigsaurem Blei in der Kälte sofort einen flockigen Niederschlag, der sich in warmer Essigsäure nicht löst.

Die mit Ammoniak neutralisierte wässerige Lösung gibt mit essigsaurem Baryt einen voluminösen Niederschlag, der sich nach dem Erhitzen in amorphen, in Essigsäure ziemlich löslichen Flocken abscheidet. Es scheint danach das neutrale Salz amorph zu sein, während die sauren kristallisieren. Mit essigsaurem Zink keine Fällung. Gegen Silber-, Blei- und Kalksalze dasselbe Verhalten wie die Säure.

Im allgemeinen sind die Salze der Mellophansäure also leichter löslich als die der Pyromellith- und der Prehnitsäure.

Hydromellophansäure.

Diese Säure macht neben der Hydroprehnitsäure einen Bestandteil des in der ersten Abhandlung als Hydroisopyromellithsäure bezeichneten Gemenges aus, ist aber im reinen Zustande noch nicht näher untersucht.

Hydropyromellithsäure.

In der ersten Abhandlung S. 849 ist angegeben, daß das Reduktionsprodukt der Pyromellithsäure ein farbloser Sirup ist, der allmählich erstarrt. Eine genauere Untersuchung hat nun gezeigt, daß dies Verhalten auf der Bildung zweier isomeren Säuren der Hydropyro- und der Isohydropyromellithsäure beruht, welche den beiden isomeren Reduktionsprodukten der Mellithsäure, nämlich der Hydro- und der Isohydromellithsäure entsprechen. Die Pyromellithsäure, durch Destillation von mellithsaurem Natron mit $1^1/_2$ Teilen konzentrierter Schwefelsäure gewonnen, wurde mit Natriumamalgam ein bis zwei Monate, zuletzt bei gelinder Wärme digeriert, bis das aus einer Probe dargestellte Barytsalz sich mit Leichtigkeit in Essigsäure löste, die alkalische Flüssigkeit dann mit Essigsäure neutralisiert, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die konzentrierte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Das Extrakt enthielt eine schön kristallisierende Säure, die Isohydropyromellithsäure, und eine nicht kristallisierende, gummiartig eintrocknende, die nicht näher untersucht worden, aber nach den Analysen des S. 849 der ersten Abhandlung untersuchten Gemisches beider Säuren dieselbe Zusammensetzung $C_{10}O_8H_{10}$ haben dürfte. Die Säure hat den Namen Hydropyromellithsäure erhalten, weil sie der amorphen Hydromellithäure entspricht.

Isohydropyromellithsäure.

Diese Säure findet sich sowohl in dem eben besprochenen ätherischen Extrakt, als auch in der wässerigen Flüssigkeit, aus der sie sich nach dem Zusatz von Schwefelsäure bei nicht zu großer Verdünnung in Kristallen abscheidet. Da sie sich mit Äther viel schwerer als die sirupförmige Säure extrahieren läßt, umgeht man besser diese Operation, wenn es nicht darauf ankommt, sie absolut frei von unorganischen Ver-

unreinigungen zu erhalten, und kristallisiert die aus dem Bleisalz erhaltene Säure direkt aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure um.

Die Isohydropyromellithsäure kristallisiert in Nadeln, die zu dichten Gruppen vereinigt sind und Kristallwasser enthalten. Dieses Wasser geht bis 120° fort, bis 200° erwärmt, verändert sich dann die Substanz nicht, darüber hinaus erhitzt, schmilzt sie unter Zersetzung und Bildung von Tetrahydrophtalsäure.

0,2595 g der im Exsiccator getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0314 Kristallwasser.

Der Formel $C_{10}O_8H_{10} + 2\,H_2O$ entspricht ein Verlust von:

	Berechnet	Gefunden
$2\,H_2O$	12,2	12,1

0,2413 g derselben, im Exsiccator getrockneten Substanz gaben 0,3595 CO_2 und 0,1072 H_2O.

Die Formel $C_{10}O_8H_{10} + 2\,H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	40,8	40,6
H	4,8	4,9

0,2275 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,3865 CO_2 und 0,0815 H_2O.

Die Formel $C_{10}O_8H_{10}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	46,5	46,3
H	3,9	4,0

Die kristallisierte Säure hat also die Zusammensetzung $C_{10}O_8H_{10} + 2\,H_2O$ und die getrocknete $C_{10}O_8H_{10}$.

Die wässerige Lösung der Säure gibt mit essigsaurem Baryt keinen Niederschlag, mit Barytwasser sofort keine Fällung, beim Erwärmen sogleich einen schweren, aus Gruppen undeutlicher Kristalle gebildeten Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst. Mit essigsaurem Blei in der Kälte einen flockigen Niederschlag, der sich nach dem Erhitzen leicht absetzt und sich nicht in Essigsäure löst.

Der Methyläther der Isohydropyromellithsäure, durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl dargestellt, scheidet sich aus einer gesättigten Lösung in heißem Alkohol in kurzen, starken Nadeln aus, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Der Äther schmilzt bei 156°, destilliert unzersetzt und erstarrt in durcheinandergewachsenen Nadeln.

Da die Methyläther der Polycarbonsäuren des Benzols sich wegen ihrer Kristallisationsfähigkeit besonders zur Erkennung und Vergleichung der Säuren eignen, so wurden noch einige derartige Äther dargestellt und zwar durch Zusammenbringen des Silbersalzes mit Jodmethyl, Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und Umkristallisieren aus Alkohol.

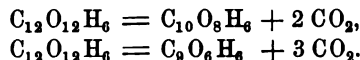
Der Methyläther der Pyromellithsäure ist selbst in kochendem Alkohol schwer löslich und kristallisiert daraus in großen Blättern, die bei 138° schmelzen. Der Äther destilliert unzersetzt, das Destillat erstarrt zu einer blätterigen Kristallmasse.

Der Methyläther der Trimellithsäure bildet eine schmierige Masse, die auch nach längerem Stehen nicht kristallisierte.

Der Methyläther der Isophtalsäure, aus Mellithsäure gewonnen, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln, schmilzt bei 63 bis 65°, destilliert unzersetzt, das Destillat erstarrt zu Gruppen konzentrischer Nadeln. V. Meyer[1]) fand bei dem Äther einer aus Benzoesäure dargestellten Isophtalsäure dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt 64 bis 65°.

Verhalten der Mellithsäure beim Erhitzen mit Glycerin.

Erhitzt man Mellithsäure mit Glycerin in einer Retorte im Ölbade. bis die Flüssigkeit fest geworden und beinahe zu verkohlen beginnt, so erhält man eine poröse, braunschwarze Masse, die nach dem Auflösen in Kalilauge, Neutralisieren mit Essigsäure, Fällen mit Bleizucker und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff bedeutende Mengen von Trimesinsäure liefert. Es werden hierbei also nicht wie bei dem Erhitzen der Mellithsäure für sich oder in Gegenwart von Natron und Schwefelsäure unter Bildung von Pyromellithsäure nur zwei, sondern gleich drei Kohlensäure abgespalten. Diese beiden Zersetzungsarten der Mellithsäure lassen sich folgendermaßen ausdrücken:



$$C_{12}O_{12}H_6 = C_{10}O_8H_6 + 2\,CO_2,$$
$$C_{12}O_{12}H_6 = C_9O_6H_6 + 3\,CO_2.$$

Anhydrid der Trimellithsäure.

Trimellithsäure verliert beim Schmelzen Wasser und geht dabei in ein Anhydrid über. Dies erstarrt kristallinisch, schmilzt bei 157 bis 158° und ist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich in Wasser.

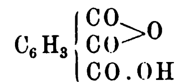
Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

0,2400 g Substanz gaben 0,4958 CO_2 und 0,0475 H_2O.

Die Formel $C_9O_5H_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	56,2	56,3
H	2,1	2,2

Das Anhydrid der Trimellithsäure hat also die Formel:



$$C_6H_3\begin{cases} CO\\ CO \end{cases}\!\!>O \quad \text{und} \quad CO.OH$$

Rückblick.

Mit Ausnahme der fünfbasischen Säure sind jetzt alle Carbonsäuren des Benzols, welche nach Kekulés Theorie möglich sind, dargestellt. Es sind dies:

[1]) Ber. 4, 262.

$C_6(CO_2H)_6$, Mellithsäure.
$C_6(CO_2H)_4H_2$, Pyromellithsäure, Prehnitsäure, Mellophansäure.
$C_6(CO_2H)_3H_3$, Trimesinsäure, Trimellithsäure, Hemimellithsäure.
$C_6(CO_2H)_2H_4$, Phtalsäure, Isophtalsäure, Terephtalsäure.
$C_6(CO_2H)H_5$, Benzoesäure.

Zur Darstellung der fünfbasischen Säure wurden verschiedene Versuche angestellt, welche aber nicht zum Ziele geführt haben, weil die Zersetzung gleich weiter ging. So wurde z. B. eine sehr bedeutende Menge von Hydromellithsäure sehr vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so daß nur ein kleiner Teil der Hydromellithsäure zersetzt wurde, dann die Flüssigkeit verdünnt, mit Äther extrahiert, wieder durch Eindampfen konzentriert und von neuem erhitzt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis die ganze Menge der Hydromellithsäure zersetzt war. Auf diese Weise wurde nun ein Säuregemisch erhalten, in welchem sich die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte der Hydromellithsäure durch Schwefelsäure, also Prehnomal-, Prehnit-, Mellophan- und Trimesinsäure befanden, daneben aber noch eine ziemlich bedeutende Menge von anderen Säuren, deren Isolierung nicht gelang. Aus den Analysen dieser Gemische ergab sich indessen, daß man es hier mit Hydrosäuren zu tun hatte, und es fanden sich keine Anzeichen von der Gegenwart der fünfbasischen Säure.

Ebensowenig gelang die Darstellung dieser Substanz durch Erhitzen der Mellithsäure mit Glycerin. Man hätte erwarten sollen, daß dieses Reagens milder als Schwefelsäure einwirken würde. Es ist aber gerade das Umgekehrte der Fall: bei niederer Temperatur tritt gar keine Reaktion ein und bei einer hinreichend hohen werden gleich drei Kohlensäure unter Bildung von Trimesinsäure entfernt. Man darf sich indessen durch diese ungünstigen Resultate keineswegs davon abschrecken lassen, auf diesem Wege Versuche zur Darstellung der fünfbasischen Säure zu machen. Denn wenn diese Substanz wahrscheinlich auch sehr leicht zersetzbar ist und leichter als die Mellithsäure Kohlensäure verliert, so gibt es doch so viel verschiedene Mittel, Kohlensäure abzuspalten, daß gewiß eins darunter zum Ziele führen wird.

Nach der Entdeckung aller der Theorie nach möglichen zwei-, drei- und vierbasischen Carbonsäuren ist es nun die wichtigste Aufgabe, die Stellung der Carboxyle zu bestimmen. Diese Aufgabe ist bis jetzt nur für die zweibasischen Säuren und für die Trimesinsäure gelöst, es bleiben also noch fünf Säuren zu untersuchen.

Von den verschiedenen Wegen, welche zu diesem Zwecke eingeschlagen werden können, ist die Abspaltung von Kohlensäure aus der Mellithsäure wohl der zugänglichste und zugleich der sicherste. In der Tat läßt sich leicht zeigen, daß nur zwei Reaktionen gefunden zu werden brauchen, um die Stellung der Carboxyle in sämtlichen fünf Säuren festzustellen. Schreibt man nämlich die Formeln der drei Säuren, um die es sich hier handelt, in folgender Weise untereinander:

1, 2, 3, 4.	1, 2, 4, 5.	1, 2, 3, 5.
1, 2, 3.	1, 2, 4.	1, 3, 5.
		Trimesinsäure
1, 2.	1, 4.	1, 3.
Phtalsäure	**Terephtalsäure**	**Isophtalsäure**

so sieht man leicht, daß die einzige vierbasische Säure, welche durch CO_2-Abspaltung Trimesinsäure liefern kann, die Säure in der dritten Kolumne mit der Stellung 1, 2, 3, 5 ist.

Andererseits ist die einzige dreibasische Säure, welche Terephtalsäure liefern kann, die in der zweiten Kolumne stehende 1, 2, 4. Wenn daher diese Reaktionen aufgefunden wären, so würde der dritten dreibasischen Säure die Stellung 1, 2, 3 zukommen. Von den beiden noch nicht bestimmten vierbasischen Säuren 1, 2, 3, 4 und 1. 2, 4, 5 würde ferner nur die erstere die dreibasische 1, 2, 3 liefern können und damit wäre die Aufgabe gelöst.

Hierbei erscheint es einigermaßen zweifelhaft, ob es gelingen wird, durch Abspaltung von CO_2 Terephtalsäure zu erhalten, weil diese Säure bei den vielen bisher angestellten Versuchen niemals aufgefunden worden ist. Viel wahrscheinlicher ist die Auffindung der vierbasischen Säure, welche Trimesinsäure liefert. Leider ist mir dies aber bis jetzt nicht gelungen, da die Trimesinsäure immer nur als direktes Zersetzungsprodukt der Mellithsäure erhalten worden ist.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der Stellung ist die Bildung von Anhydriden beim Schmelzen der Säuren. Es liegen bis jetzt folgende Tatsachen vor:

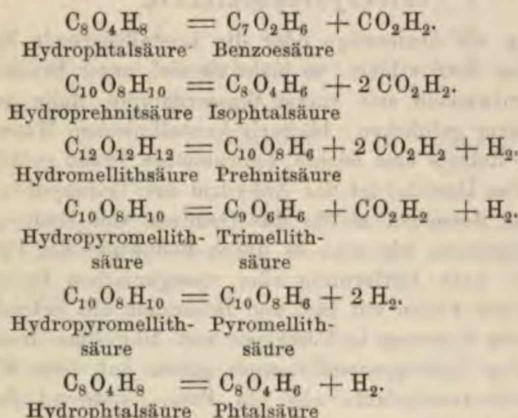
Die Pyromellithsäure verliert	2	Wasser
Die Prehnitsäure verliert	1	„
Die Trimellithsäure verliert	1	„
Die Trimesinsäure verliert	0	„
Die Phtalsäure verliert	1	„
Die Terephtalsäure verliert	0	„
Die Isophtalsäure verliert	0	„

Die Hemimellithsäure zersetzt sich beim Schmelzen.

Von den zweibasischen Säuren zeigt nur die Phtalsäure, bei der zwei Carboxyle benachbart sind, Anhydridbildung; man kann daraus also schließen, daß nur benachbarte Carboxyle beim Schmelzen Anhydrid bilden. Für die dreibasischen Säuren ergibt sich aus dieser Bemerkung nicht viel, da die beiden unbekannten Säuren 1, 2, 3 und 1, 2, 4 ein Wasser verlieren können, wie die Trimellithsäure es tut. Bei den vierbasischen dagegen können zwei Säuren zwei Wasser verlieren, eine dagegen, und zwar 1, 2, 3, 5, nur eins. Da die Prehnitsäure nur ein Wasser verliert, so wäre sie daher die dieser Stellung entsprechende Substanz. Indessen muß man noch abwarten, ob die Zusammensetzung des Mellophansäureanhydrids diese Annahme bestätigt.

Zweites Kapitel: **Reduktionsprodukte der Phtalsäure.**

Die Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrosäuren bleibt nicht bloß bei der Abspaltung der Elemente der Ameisensäure stehen, sondern erstreckt sich auch auf die hinzugetretenen Wasserstoffatome, unabhängig von der Anzahl der zugleich austretenden Kohlensäuren, weil die Schwefelsäure nicht bloß wasserentziehend, sondern auch oxydierend wirkt. Im folgenden sind einige Beispiele dafür zusammengestellt:



$$C_8O_4H_8 = C_7O_2H_6 + CO_2H_2.$$
Hydrophtalsäure — Benzoesäure

$$C_{10}O_8H_{10} = C_8O_4H_6 + 2\,CO_2H_2.$$
Hydroprehnitsäure — Isophtalsäure

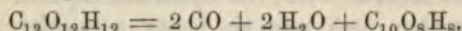
$$C_{12}O_{12}H_{12} = C_{10}O_8H_6 + 2\,CO_2H_2 + H_2.$$
Hydromellithsäure — Prehnitsäure

$$C_{10}O_8H_{10} = C_9O_6H_6 + CO_2H_2 + H_2.$$
Hydropyromellithsäure — Trimellithsäure

$$C_{10}O_8H_{10} = C_{10}O_8H_6 + 2\,H_2.$$
Hydropyromellithsäure — Pyromellithsäure

$$C_8O_4H_8 = C_8O_4H_6 + H_2.$$
Hydrophtalsäure — Phtalsäure

Es ist deshalb nicht ohne Interesse, die Einwirkung wasserentziehender Substanzen auf die Hydrosäuren zu untersuchen, die nicht oxydierend wirken können. Auf Hydromellithsäure könnte ein solches Reagens z. B. in folgender Weise wirken:



$$C_{12}O_{12}H_{12} = 2\,CO + 2\,H_2O + C_{10}O_8H_8,$$

daß eine Bihydroprehnitsäure gebildet würde, deren Darstellung auf anderem Wege noch nicht gelungen ist. Diese Erwartung hat sich indessen nicht erfüllt. Chlorzink z. B. zersetzt die Hydromellithsäure vollständig beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasserdämpfen, die sehr stark nach Petroleum riechen. Die Menge der hierbei gebildeten Kohlenwasserstoffe war trotzdem aber so gering, daß kein Versuch damit angestellt werden konnte. Erwärmt man Hydromellithsäure mit sirupartiger Phosphorsäure, so schäumt die Masse stark auf, es scheidet sich auf der Oberfläche ein dickes, braunes Öl ab, und zugleich destilliert eine ölige, gelbgefärbte Flüssigkeit, die nach Hydrobenzoesäure riecht. Dieselbe löst sich nur zum Teil in Kalilauge, erhitzt man damit, so entweichen Dämpfe, die acetonartig riechen und sich in Öltropfen kondensieren. Borsäure verhält sich ähnlich.

Da diese Reaktionen kein glattes Resultat ergeben, bleibt noch ein Mittel übrig, welches erlaubt, Kohlensäure abzuspalten, ohne Wasserstoff zu entfernen, nämlich das Erhitzen für sich. Man konnte hierbei er-

warten, aus der Hydromellithsäure z. B. die Hexahydroprehnitsäure entstehen zu sehen und überhaupt Hydrosäuren, welche eine größere Anzahl von H-Atomen enthalten als Carboxyle. Bei der Hydromellithsäure wurde zwar kein günstiges Resultat erzielt, indem auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen der größte Teil verkohlt und nur eine geringe Menge einer Substanz überdestilliert, die mit der gleich zu beschreibenden Tetrahydrophtalsäure identisch ist. Desto besser gelang es aber bei der Hydropyromellithsäure.

Tetrahydrophtalsäure.

Wenn man die firnisartige oder die kristallisierende Hydropyromellithsäure über 200° erhitzt, so bläht sie sich unter Bräunung stark auf. Hierbei entwickeln sich zuerst Wasserdämpfe, dann geht ein Öl über, das zu einer gelblichen, blätterig-kristallinischen Masse erstarrt, während in der Retorte eine leichte, schwammige, braun gefärbte Masse zurückbleibt. Das Destillat ist das Anhydrid der Tetrahydrophtalsäure. Zur Darstellung desselben wurde das Gemisch von Hydro- und Isohydropyromellithsäure, wie man es durch Reduktion der Pyromellithsäure bekommt, nach Entfernung aller unorganischen Beimengungen durch mehrmaliges Fällen mit Blei und Behandeln mit Schwefelwasserstoff, aus kleinen Retorten in Portionen von 10 g über freiem Feuer destilliert. 180 g Hydropyromellithsäure gaben auf diese Weise 80 g Tetrahydrophtalsäureanhydrid, also 44 Proz., während die Theorie 59 Proz. erfordert.

Zur Reinigung des Anhydrids von einer demselben anhaftenden gelben, öligen, ähnlich wie Hydrobenzoesäure riechenden Substanz kann man dasselbe aus kleinen Retorten destillieren. Man erhält dann die ersten Portionen beinahe weiß, die Operation ist aber mit so großen Verlusten verbunden, daß man sie besser vermeidet, wenn es nicht darauf ankommt, ein ganz reines Produkt zu erhalten. Ganz farblos erhält man sie übrigens noch leichter durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Anhydrid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen ohne Zersetzung und wird durch Wasser daraus in großen Blättern gefällt. Erhitzt man stärker, so wird es unter Gasentwickelung zersetzt, zu gleicher Zeit werden aber auch die Verunreinigungen zerstört, so daß auf Zusatz von Wasser der unangegriffene Teil des Anhydrids in vollständig farblosen Blättern herausfällt. Bildung von Phtal- oder Benzoesäure wurde dabei nicht bemerkt.

Das Anhydrid, nach dem Schmelzen wieder erstarrt, stellt eine weiße, blätterig-kristallinische Masse dar, die bei 68° schmilzt, bei stärkerem Erhitzen zuerst in naphtalinähnlichen Blättchen sublimiert und dann in kleinen Mengen unverändert als schnell erstarrendes Öl überdestilliert. In Äther ist es leicht löslich und kristallisiert beim Verdunsten desselben in harten, glänzenden Blättern. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heißem löst es sich, geht dabei aber in das viel

leichter lösliche Hydrat über. Die Tetrahydrophtalsäure kristallisiert beim Verdunsten der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in großen Blättern, die sich sehr leicht in Wasser lösen, bei 96 bis 100° schmelzen und dabei in Wasser und das Anhydrid zerfallen.

Die Analyse der Säure und des Anhydrids ergab folgende Zahlen:

0,2110 g der im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Säure gaben 0,4407 CO_2 und 0,1133 H_2O.

Die Formel $C_8O_4H_{10}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	56,5	56,9
H	5,9	5,9

0,2347 g des Anhydrids gaben 0,5417 CO_2 und 0,11[illegible]0 H_2O.

Die Formel $C_8O_3H_8$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	63,1	62,95
H	5,3	5,4

Die Tetrahydrophtalsäure enthält also 4 At. Wasserstoff mehr wie die Bicarbonsäure des Benzols. Ihre Formel ist $C_6H_8(CO_2H)_2$ und die des Anhydrids $C_6H_8\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O$.

Die Tetrahydrophtalsäure gibt in wässeriger Lösung mit essigsaurem Baryt in der Kälte keinen Niederschlag, in der Wärme einen aus Blättchen bestehenden, der in viel warmem Wasser löslich und durch Ammoniak nicht wieder fällbar ist. Mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak einen körnig-kristallinischen; ist die Lösung verdünnt, so erscheint der Niederschlag erst beim Kochen, er ist in Essigsäure leicht löslich. Mit Barytwasser in der Kälte sofort keinen Niederschlag, beim Kochen aber sogleich einen körnig-kristallinischen. Mit essigsaurem Kalk selbst in konzentrierter Lösung in der Kälte keinen, beim Kochen einen aus ziemlich großen, parallelepipedischen Blättern bestehenden Niederschlag, der sich in viel Wasser löst und beim Kochen wieder ausfällt. Mit essigsaurem Zink in der Kälte keinen Niederschlag, in konzentrierter Lösung beim Kochen einen aus kristallinischen Körnern bestehenden, zu Warzen vereinigten Niederschlag, der sich beim Erkalten nur zum Teil löst, in mehr Wasser aber löslich ist. In verdünnter Lösung beim Kochen einen aus sechsseitigen Blättchen bestehenden Niederschlag, der sich beim Erkalten vollständig löst. Mit essigsaurem Kupfer in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen einen blaugrünen, aus kleinen, konzentrisch vereinigten Nadeln bestehenden, der beim Abkühlen sich nicht löst, auch nicht auf Zusatz von Essigsäure. Mit essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag, der beim Kochen zusammensinkt und in Essigsäure schwer löslich ist. Mit salpetersaurem Silber einen aus konzentrisch gruppierten Nadeln und aus Blättchen bestehenden Niederschlag, der in heißem Wasser löslich und sehr beständig ist. Ammoniak gibt in der Lösung einen flockigen

Niederschlag, der sich in einem Überschuß löst. Verjagt man das Ammoniak durch Kochen, so scheidet sich das Salz unverändert in undeutlichen Blättern ab.

Die mit Ammoniak neutralisierte wässerige Lösung gibt mit Chlorbaryum in der Kälte keinen, in der Wärme einen kristallinischen Niederschlag, der sich in viel Wasser löst. Mit essigsaurem Kalk wie die Säure. Mit essigsaurem Zink in der Kälte keinen, in der Wärme einen kristallinischen Niederschlag. Mit Kupfervitriol in der Kälte keinen, in der Wärme einen bläulich-grünen, kristallinischen Niederschlag, der sich wie der der Säure mit essigsaurem Kupfer verhält. Mit Eisenvitriol in der Kälte keinen, in der Wärme ein wenig von einem bräunlichen, flockigen Niederschlag. Mit Eisenchlorid einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich in Wasser nicht löst. Mit essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag, der beim Kochen zu einem körnigen, aber immer noch voluminösen zusammensinkt. Mit salpetersaurem Silber einen weißen, flockigen Niederschlag, der beim Kochen zusammensinkt, ohne sich zu schwärzen.

Man sieht aus diesen Reaktionen, daß die Tetrahydrophtalsäure in bezug auf die Eigenschaften der Salze Ähnlichkeit mit den anderen Hydrosäuren besitzt, indem dieselben zum Teil in der Wärme weniger löslich sind als in der Kälte. Sonst sind sie ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie kristallisieren.

Die Tetrahydrophtalsäure ist zweibasisch. Neutrales tetrahydrophtalsaures Baryum, durch Kochen des mit Chlorbaryum versetzten, in Wasser gelösten Ammoniaksalzes erhalten, ist ein schweres, körnig-kristallinisches Pulver.

0,1268 g der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben 0,0915 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_8O_4H_8Ba + H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ba	42,4	42,4

Dieses Salz verlor, bei 150° getrocknet, 2,8 Proz. Kristallwasser; dies entspricht einem Verlust von $^1/_2\,H_2O$, auf obige Formel berechnet 2,8 Proz.

Das Bleisalz, mit der Säure und Bleizucker dargestellt.

0,2680 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,1484 g Pb.

Die Formel $C_8O_4H_8Pb$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pb	55,2	55,4

Die Tetrahydrophtalsäure nimmt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff oder Natriumamalgam 2 At. Wasserstoff auf und gibt die Hexahydrophtalsäure, mit Brom liefert sie die Brommalophtalsäure.

Hexahydrophtalsäure.

Erhitzt man Tetrahydrophtalsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° einige Stunden auf 230°, so findet man in dem er-

kalteten Rohre in der von Jod braungefärbten Flüssigkeit eine beträchtliche Menge kleiner Kristalle. Durch Kochen mit Wasser von Jod befreit und nach mehrmaligem Umkristallisieren werden dieselben in Form von kleinen, farblosen, zu Gruppen verwachsenen Prismen erhalten. Dieselbe Substanz bekommt man bei der Behandlung von Tetrahydrophtalsäure mit Natriumamalgam. Der so gewonnene Körper kristallisiert zwar in Blättchen, besitzt aber sonst alle Eigenschaften des mit Jodwasserstoff dargestellten, so daß an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann. Beobachtungen, die Herr Mizerski gemacht hat, zeigen übrigens, daß die in Prismen kristallisierende Substanz durch häufiges Umkristallisieren in Blätter verwandelt werden kann, so daß die erstere Form wahrscheinlich durch die Gegenwart einer Verunreinigung bedingt wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Die Säure enthält kein Kristallwasser.

0,2377 g der mit Jodwasserstoffsäure dargestellten Substanz gaben 0,4845 CO_2 und 0,1520 H_2O.

Die Formel $C_8O_4H_{12}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	55,8	55,6
H	7,0	7,1

Die Substanz ist also Hexahydrophtalsäure und steht zur Phtalsäure in derselben Beziehung, wie die Hydromellithsäure zur Mellithsäure, d. h. es haben sich zu dem Benzol 6 At. Wasserstoff addiert. Man hat hiernach folgende Reihe:

$C_8O_4H_6$, Phtalsäure.
$C_8O_4H_8$, Dihydrophtalsäure.
$C_8O_4H_{10}$, Tetrahydrophtalsäure.
$C_8O_4H_{12}$, Hexahydrophtalsäure.

Daß die Hexahydrophtalsäure sich wirklich von der Phtalsäure und nicht von einer isomeren Säure ableitet, ist von Mizerski[1]) bewiesen worden, welcher durch Erhitzen der mittelst Phtalsäure und Natriumamalgam nach Graebe und Born dargestellten Dihydrophtalsäure mit Jodwasserstoff bei einer Temperatur von 240 bis 250° genau dieselbe Substanz erhielt. Er fand nämlich dafür die Zusammensetzung 55,8 Proz. C und 6,8 Proz. H; berechnet 55,8 Proz. C und 7,0 Proz. H, und dieselben Eigenschaften.

Die aus Tetrahydrophtalsäure mit Jodwasserstoffsäure gewonnene Substanz schmilzt bei 203 bis 205° ohne Veränderung, erstarrt beim Erkalten sofort in zu Gruppen vereinigten Prismen und schmilzt wieder bei 203 bis 205°. Hiernach scheint keine Anhydridbildung beim Schmelzen stattzufinden. Mizerski fand für die aus Dihydrophtalsäure gewonnene Säure den Schmelzpunkt 207°.

[1]) Ber. 4, 558.

Die Hexahydrophtalsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in schweren Kristallkörnern, die aus kleinen Prismen bestehen, oder in Blättchen.

Die wässerige Lösung der Hexahydrophtalsäure gibt mit essigsaurem Baryt in der Kälte keinen, in der Wärme einen schweren, kristallinischen Niederschlag, der aus sternförmig gruppierten, an dem Ende schräg abgestumpften langen Nadeln besteht und in kalter Essigsäure löslich ist.

Mit Chlorbaryum in der Kälte und in der Wärme keinen Niederschlag. Mit essigsaurem Kalk in der Kälte keinen, in der Wärme einen Niederschlag, der aus Büscheln sehr feiner, spitzer Nadeln besteht und in Essigsäure und viel heißem Wasser löslich ist. Mit essigsaurem Zink keine Fällung. Mit essigsaurem Kupfer in der Kälte sofort einen feinkörnigen, blaugrünen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht verändert und in Essigsäure ziemlich leicht löslich ist. Mit essigsaurem Blei in der Kälte sofort einen amorphen Niederschlag, in der heißen Lösung einen schweren, kristallinischen, aus Blättchen bestehenden, in Essigsäure löslich. Mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag. Mit Eisenvitriol einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich in Essigsäure löst. Mit Eisenchlorid in der Kälte sofort einen hellen Niederschlag, der sich in Essigsäure löst.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure gibt mit salpetersaurem Silber einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zusammenballt.

Die Hexahydrophtalsäure ist eine zweibasische Säure. Das Bleisalz, durch Zusatz von essigsaurem Blei zu einer heißen Lösung der Säure dargestellt, besitzt die Zusammensetzung $C_8O_4H_{10}Pb + H_2O$.

0,7065 g des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,0305 Kristallwasser.

Die obige Formel verlangt:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4,5	4,3.

0,3716 g der getrockneten Substanz gaben 0,3467 CO_2 und 0,0922 H_2O.
0,2567 g derselben Substanz gaben 0,1398 Pb.

Die Formel $C_8O_4H_{10}Pb$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	25,46	25,44
H	2,6	2,7
Pb	54,9	54,4.

Brommalophtalsäure.

Setzt man Brom zu einer wässerigen Lösung von reiner Tetrahydrophtalsäure hinzu, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet, wozu ungefähr 1 Mol. notwendig ist, so erhält man aus der gelb ge-

färbten Flüssigkeit beim Verdunsten im Vakuum weiße, schwere Kristallkrusten von Brommalophtalsäure, die aus gut ausgebildeten kleinen, rhombischen Prismen und Tafeln bestehen. Bei Anwendung einer konzentrierten Lösung findet eine ziemlich starke Erwärmung statt, es ist daher besser, die Lösung etwas zu verdünnen. Will man die Brommalophtalsäure zur Darstellung der Tartrophtalsäure verwenden, so kann man die rohe Tetrahydrophtalsäure, wie sie bei der Destillation der Hydropyromellithsäure gewonnen wird, nehmen. Man erhält so beim Zusatz von 1 Mol. Brom eine dunkelrote Flüssigkeit, die auf Wasserzusatz gelbe Harztropfen fallen läßt, die offenbar durch die Einwirkung des Broms auf die Verunreinigungen der Tetrahydrophtalsäure entstehen.

Die Brommalophtalsäure ist in Wasser leicht löslich, die Lösung wird beim Eindampfen in der Wärme zersetzt. Bei 180° zersetzt sich die Substanz unter starker Bräunung, entwickelt viel Bromwasserstoff und gibt ein öliges Destillat von stechendem Geruch.

Die Analyse der Brommalophtalsäure gab folgende Zahlen:

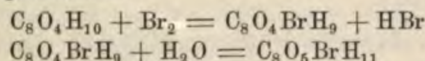
I. 0,2803 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1920 Bromsilber.

II. 0,3073 g derselben Substanz gaben 0,3928 CO_2 und 0,1227 H_2O.

Die Formel $C_8O_5BrH_{11} + {}^1/_2\,H_2O$ verlangt:

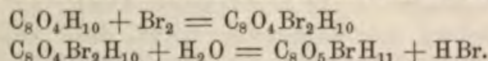
	Berechnet	Gefunden
C	34,8	34,8
H	4,3	4,4
Br	29,0	29,2

Da wegen der leichten Zersetzbarkeit der Bromsubstanz eine Bestimmung des Kristallwassers nicht hat stattfinden können, so könnte es zweifelhaft erscheinen, ob die Formel der Brommalophtalsäure $C_8O_4BrH_9 + 1^1/_2\,H_2O$ oder $C_8O_5BrH_{11} + {}^1/_2\,H_2O$ ist. Die Bildung der Tartrophtalsäure beim Kochen derselben mit Baryt macht aber die zweite Formel wahrscheinlicher. In bezug auf die Entstehung dieser Substanz könnte man zwei Ansichten haben, entweder wirkt das Brom substituirend und es addiert sich ein Wasser hinzu, wie es in folgenden Gleichungen ausgedrückt ist:



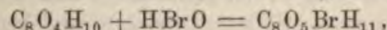
$$C_8O_4H_{10} + Br_2 = C_8O_4BrH_9 + HBr$$
$$C_8O_4BrH_9 + H_2O = C_8O_5BrH_{11}$$

oder es addiert sich ein Molekül Brom zur Tetrahydrophtalsäure und das so entstandene Bromid wird dann durch das Wasser zersetzt, indem ein Bromatom als Bromwasserstoff austritt und durch OH ersetzt wird:



$$C_8O_4H_{10} + Br_2 = C_8O_4Br_2H_{10}$$
$$C_8O_4Br_2H_{10} + H_2O = C_8O_5BrH_{11} + HBr.$$

Die letztere Ansicht, welche übrigens mit der Annahme übereinstimmt, daß Brom und Wasser wie unterbromige Säure wirkt,



$$C_8O_4H_{10} + HBrO = C_8O_5BrH_{11},$$

scheint mir die wahrscheinlichere.

Tartrophtalsäure.

Zur Darstellung der Tartrophtalsäure löst man das Anhydrid der Tetrahydrophtalsäure in kochendem Wasser, setzt zu der erkalteten Lösung auf einen Teil des Anhydrids etwas mehr als das gleiche Gewicht Brom, läßt einige Zeit stehen, verjagt das überschüssige Brom durch Einblasen von Luft in gelinder Wärme, verdünnt mit Wasser, filtriert, wenn sich dabei eine harzige Materie abscheidet, erwärmt das Filtrat im Wasserbade und setzt so lange Barythydrat hinzu, bis die alkalische Reaktion nicht mehr verschwindet. Dann konzentriert man die Flüssigkeit, filtriert die abgeschiedenen Kristallblättchen in der Wärme ab und wäscht sie aus, bis in dem Waschwasser kein Brom mehr nachzuweisen ist. Das so erhaltene Barytsalz der Tartrophtalsäure wird durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung der Säure bis zu starker Konzentration eingedampft.

Beim ruhigen Stehen kristallisiert die Säure dann in großen, farblosen, zu Gruppen vereinigten Prismen, die sich in Wasser leicht lösen.

Diese Kristalle enthalten zwei Kristallwasser, welche sie schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum vollständig verlieren.

Eine Probe verlor nämlich im Vakuum:

12,67 Proz. Wasser, darauf auf 100° erhitzt, noch 0,14 Proz., im Ganzen also 12,81 Proz. Wasser, während die Formel $C_8O_6H_{12} + 2H_2O$ 15 Proz. Kristallwasser verlangt.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 178 bis 180° unter Zersetzung, jedoch ohne sich zu bräunen, bei höherer Temperatur destilliert eine sirupartige Flüssigkeit über, während nur ein geringer Rückstand bleibt. In dem Destillat wurde unveränderte Tartrophtalsäure aufgefunden, die dieselbe begleitenden Zersetzungsprodukte wurden jedoch nicht untersucht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2529 g der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz gaben 0,4331 CO_2 und 0,1377 H_2O.

II. 0,2095 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3625 CO_2 und 0,1148 H_2O.

Die Formel $C_8O_6H_{12}$ verlangt:

	Berechnet	I	II
C	47,1	46,7	47,3
H	5,9	6,0	6,1

Die Tartrophtalsäure gibt in wässeriger Lösung mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, mit essigsaurem Baryt, sowie mit Barythydrat dünne, seidenglänzende Blättchen, die sich in Essigsäure und viel heißem Wasser lösen.

Mit essigsaurem Kalk in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen sofort ein kristallinischer, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich in Essigsäure nicht löst. Mit essigsaurem Zink in der Kälte

und in der Wärme keine Fällung. Mit essigsaurem Kupfer in der Kälte keinen, in der Wärme einen sehr geringen Niederschlag, der sich in der Kälte wieder löst. Mit essigsaurem Blei in der Kälte sofort einen in der Wärme sich zusammenballenden, aus Büscheln feiner Nadeln bestehenden Niederschlag, der in heißer Essigsäure löslich ist. Mit salpetersaurem Silber in der Kälte sofort einen feinkörnigen, kristallinischen Niederschlag, der sich beim Erhitzen zusammenballt, aber nicht schwärzt. Mit Eisenvitriol in der Kälte und in der Wärme keine Fällung, mit Eisenchlorid in der Kälte keinen Niederschlag, in der Wärme färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure verhält sich sonst gegen die obigen Reagentien wie die freie Säure, nur gibt sie mit essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag.

Die Tartrophtalsäure ist zweibasisch.

Das durch Vermischen einer heißen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei erhaltene, in Nadeln kristallisierende Bleisalz gab folgende Zahlen:

I. 0,6667 g der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz verloren bei 120° 0,0312 Kristallwasser.

II. 0,2592 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1298 Pb.

Die Formel $C_8O_6PbH_{10} + H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4,2	4,7

Die Formel $C_8O_6PbH_{10}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pb	50,6	50,1

Die Tartrophtalsäure hat die Formel einer Hexahydrophtalsäure, in der zwei Wasserstoffatome durch zwei Hydroxyle vertreten sind. Diese Formel drückt auch wirklich die Konstitution derselben aus, da sie beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Hexahydrophtalsäure liefert.

Theoretisches.

Die Konstitution der Hexahydrophtalsäure kann nicht zweifelhaft sein, weil sie durch direkte Reduktion der Phtalsäure gewonnen ist. Eben so sicher ist es, daß die beiden Carboxyle in der Tetrahydrophtalsäure und ihren Abkömmlingen dieselbe Stellung einnehmen wie in der Phtalsäure, weil die Tetra- in die Hexahydrophtalsäure übergeführt werden kann. Der einzige Punkt, der noch zu erörtern bleibt, ist die Frage, an welcher Stelle die vier Wasserstoffatome sich an das Benzol der Phtalsäure angelagert haben. Man sieht nämlich leicht ein, daß es zwei isomere Säuren von der Formel der Tetrahydrophtalsäure geben muß, von denen die eine so beschaffen ist, daß die vier Wasserstoffatome an den beiden Kohlenstoffpaaren sitzen, welche nicht mit Carboxylen behaftet sind, während bei den anderen zwei Wasserstoffatome

an dem mit Carboxylen verbundenen und zwei an einem andern Paare befindlich sind.

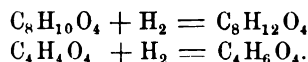
Es ist nun wahrscheinlich, daß die Tetrahydrophtalsäure der ersten Form entspricht, weil die Bihydrophtalsäure, welche, wie man ohne Bedenken mit Graebe und Born annehmen kann, die beiden Wasserstoffe an den mit Carboxylen behafteten Kohlenstoffatomen enthält, nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, während die Tetrahydrophtalsäure ein leicht flüchtiges Anhydrid gibt. Einen sichern Beweis würde man aber erst dann besitzen, wenn es gelänge, die Reduktion der Dihydrophtalsäure nur bis zur Bildung einer Tetrahydrophtalsäure zu führen; die so erhaltene Säure würde, wenn die obige Annahme richtig ist, mit der beschriebenen Tetrahydrophtalsäure isomer, im anderen Falle aber identisch sein.

Für die Ansicht, daß die mit Carboxylen behafteten Kohlenstoffatome in der Tetrahydrophtalsäure nicht mit Wasserstoff verbunden sind, spricht ferner noch die Leichtigkeit, mit der sich Wasserstoff und Brom hinzuaddieren und die vollständige Übereinstimmung in dem Verhalten der Säuren dieser Gruppen mit der Weinsäurereihe.

Vergleicht man die entsprechenden Substanzen in diesen beiden Gruppen, so erhält man folgende Zusammenstellung:

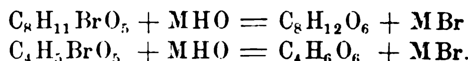
Hexahydrophtalsäure,	$C_8H_{12}O_4$	$C_4H_6O_4$,	Bernsteinsäure.
Tartrophtalsäure,	$C_8H_{12}O_6$	$C_4H_6O_6$,	Weinsäure.
Brommalophtalsäure,	$C_8H_{11}BrO_5$	$C_4H_5BrO_5$,	Bromäpfelsäure.
Tetrahydrophtalsäure,	$C_8H_{10}O_4$	$C_4H_4O_4$,	Maleïnsäure.

Die auf einer horizontalen Linie befindlichen Glieder dieser beiden Reihen zeigen nicht nur die konstante Differenz C_4H_6 in ihrer Zusammensetzung, sondern auch die vollständigste Übereinstimmung in ihren Reaktionen, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:



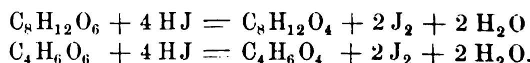
$$C_8H_{10}O_4 + H_2 = C_8H_{12}O_4$$
$$C_4H_4O_4 + H_2 = C_4H_6O_4.$$

Tetrahydrophtalsäure gibt bei der Reduktion Hexahydrophtalsäure, Maleïnsäure Bernsteinsäure:



$$C_8H_{11}BrO_5 + MHO = C_8H_{12}O_6 + MBr$$
$$C_4H_5BrO_5 + MHO = C_4H_6O_6 + MBr.$$

Brommalophtalsäure, mit einer Base behandelt, gibt Tartrophtalsäure, Bromäpfelsäure Weinsäure:

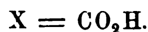


$$C_8H_{12}O_6 + 4HJ = C_8H_{12}O_4 + 2J_2 + 2H_2O$$
$$C_4H_6O_6 + 4HJ = C_4H_6O_4 + 2J_2 + 2H_2O.$$

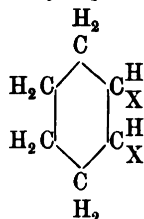
Tartrophtalsäure, mit Jodwasserstoff erhitzt, gibt Hexahydrophtalsäure, Weinsäure liefert Bernsteinsäure.

Diese Übereinstimmung erscheint nicht auffallend, wenn man die Formeln der Hexahydrophtalsäuregruppe nach der oben ausgesprochenen

Ansicht entwickelt. Es stellt sich dabei nämlich die vollständigste Analogie mit der Bernsteinsäurereihe heraus, wie man am deutlichsten sieht, wenn man in den folgenden Formeln die Zone herausgreift, welche die Carboxyle und die daran sitzenden Kohlenstoffatome umfaßt:



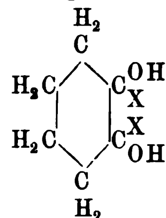
Hexahydrophtalsäure



Bernsteinsäure



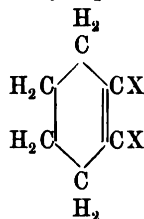
Tartrophtalsäure



Weinsäure



Tetrahydrophtalsäure



Maleïnsäure



Ehe ich dieses Kapitel beschließe, möchte ich noch erwähnen, daß ich mich vergeblich bemüht habe, aus der Tetrahydrophtalsäure durch Abspaltung von $2\,CO_2$ den zu grunde liegenden Kohlenwasserstoff C_6H_{10} darzustellen. Bei der Hexahydrophtalsäure verhinderte mich Mangel an Material daran, was ich um so mehr bedauere, als die Untersuchung des möglicherweise daraus abscheidbaren Benzolhexylens für die Theorie der aromatischen Gruppe von besonderer Wichtigkeit sein dürfte.

Schließlich spreche ich Herrn Dr. Ulrich meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung aus, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zuteil werden lassen.

---

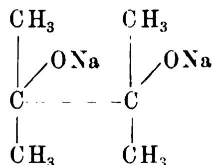
181. Über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins.

(München; Ber. 18, 3454 [1885].)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind zu dem Zweck angestellt worden, die Hindernisse zu beseitigen, welche immer noch dem Verständnis der bei der Acetessigäthersynthese stattfindenden Vorgänge entgegenstehen.

Wenn man diesen Gegenstand einer Diskussion unterwerfen will, muß zunächst die Frage entschieden werden, ob das Natrium in dem Natracetessigäther nach Frankland, Duppa und Wislicenus an den Kohlenstoff, oder nach Geuther an den Sauerstoff gebunden ist. Die erstere Ansicht wird gegenwärtig von den meisten Chemikern als vollständig bewiesen betrachtet, weil bei der Einwirkung der verschiedensten Substanzen auf den Natracetessigäther die substituierende Gruppe stets an den Kohlenstoff tritt. Da nun aber nach der Theorie der Pseudoformen ein Natracetessigäther von der Konstitution $CH_3C(ONa)=CH—CO_2C_2H_5$ mit Jodmethyl z. B. sehr wohl den Methylacetessigäther $CH_3COC(CH_3)H.CO_2C_2H_5$ liefern könnte, so halte ich es nicht für überflüssig, die sonstigen Gründe, welche man zu gunsten der einen und der anderen Ansicht vorbringen kann, noch einmal gegeneinander abzuwägen.

Nach Geuther ist die eigentliche Ursache aller hierher gehörigen Reaktionen in der Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff zu suchen, welche die Umwandlung des Carbonyls in die Gruppe $\equiv C—ONa$ bewirken soll, wofür man als Beispiel die Bildung des Pinakons bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton anführen kann:



Hiermit im Widerspruch steht aber die Beobachtung, daß Natrium reinen Bernsteinsäureäther selbst bei der Siedetemperatur desselben nicht angreift, während alkoholfreies Natriumalkoholat ihn bei der Temperatur des Wasserbades sofort, und bei längerem Stehen sogar bei Zimmertemperatur in Succinylobernsteinsäureäther umwandelt [1]).

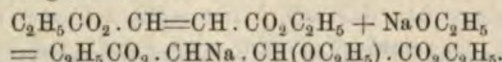
Größere Schwierigkeiten noch bereitet der Geutherschen Theorie die Erklärung der Konstitution des Natriummalonsäureäthers, weil man, um das Natrium mit dem Sauerstoff in Verbindung bringen zu können,

[1]) Volhard, Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg, N. F. Bd. 16.

die sonst so beständige Carbäthoxylgruppe ($CO_2C_2H_5$) einer ganz ungewöhnlichen Umformung unterwerfen muß, und zwar in folgender Weise: $C_2H_5O.CO.CH{=}C(ONa)(OC_2H_5)$.

Undenkbar wäre dies zwar nicht, besonders wenn man annimmt, daß sich zunächst ein Additionsprodukt $C_2H_5OCO.CH_2C(ONa)(OC_2H_5)_2$ bildet, welches durch Alkoholverlust in die obige Form übergehen könnte. Um die Richtigkeit dieser Annahme experimentell zu prüfen, habe ich Bernsteinsäureäther mit alkoholfreiem Natriumalkoholat zusammengebracht, bin aber nicht imstande gewesen, die Bildung eines Additionsproduktes nachzuweisen. Es tritt dabei keine Temperaturerhöhung oder Färbung ein; bei Gegenwart von reinem Äthyläther scheidet sich zwar ein gelatinöser Niederschlag ab, der sich aber ohne Zurückbildung von Bernsteinsäureäther in verdünnter Schwefelsäure löst. Beim Erwärmen findet, wie schon angegeben, unter Gelbfärbung die Bildung von Succinylobernsteinsäureäther statt. Auf dieses negative Resultat möchte ich keinen besonderen Wert legen, einen sehr großen dagegen auf die von einem Schüler Wislicenus', namens Purdie[1]), bewerkstelligte Überführung des Fumarsäureäthers in Äthyläpfelsäureäther vermittelst alkoholhaltigen Natriumalkoholats.

Purdie erklärt den Vorgang so, daß sich zuerst 1 Mol. Natriumalkoholat an den Fumarsäureäther unter Bildung von Natriumäthyläpfelsäureäther anlagert, welcher sodann durch Alkohol in Äthyläpfelsäureäther übergeführt wird:



$$C_2H_5CO_2.CH{=}CH.CO_2C_2H_5 + NaOC_2H_5$$
$$= C_2H_5CO_2.CHNa.CH(OC_2H_5).CO_2C_2H_5.$$

Da alkoholfreies Natriumalkoholat, wie Purdie gefunden, und wie ich mich durch einen eigenen Versuch überzeugt habe, sehr heftig auf den Fumarsäureäther, aber, wie schon angegeben, nicht auf den Bernsteinsäureäther einwirkt, so scheint mir diese Erklärung einwurfsfrei und damit der Beweis geliefert zu sein, daß es Natriumverbindungen von Äthern gesättigter Säuren gibt, welche das Metall am Kohlenstoff sitzend enthalten. Wenn eine solche Körperklasse überhaupt existiert, wird der Natriummalonsäureäther gewiß dazu gehören.

Bei der Frage nach der Konstitution des Natracetessigäthers begegnet man der Schwierigkeit, daß die Gruppe $COCH_2$ in ringförmigen Gebilden sehr leicht in $C(OH){=}CH$ übergeht, und daß das Natrium daher möglicherweise diese Umbildung auch in einer offenen Kette bewirken könnte. Da aber in allen Fällen, wo Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid auf die Gruppe $C(ONa){=}CH$ einwirkt, das Acetyl stets an den Sauerstoff und nicht, wie beim Natracetessigäther, an den Kohlenstoff geht, ist anzunehmen, daß letzterer das Natrium ebenfalls an Kohlenstoff gebunden enthält.

Wenn diese Betrachtungen richtig sind, muß man die Regel, daß

[1]) Purdie, Journ. chem. soc. 1881, 344; 1885, November.

ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch Natrium ersetzbar ist, wenn dieselbe zweimal mit Carbäthoxyl (Malonsäureäther) oder einmal mit Carbäthoxyl und einmal mit Carbonyl (Acetessigäther) verbunden ist, dahin erweitern, daß die CH_2-Gruppe auch eine Natriumverbindung geben kann, wenn sie nur einmal mit Carbäthoxyl verbunden ist, wobei jedoch der Unterschied stattfindet, daß die letztere Verbindung sehr unbeständig ist, schon durch Alkohol zersetzt wird und möglicherweise überhaupt nicht isoliert werden kann.

Wendet man diesen erweiterten Satz auf die Einwirkung des Natriums auf Essigäther an, so ergibt sich, daß das erste Produkt der Reaktion, entsprechend der Hypothese von Frankland, Natriumessigäther, $CNaH_2 . CO_2C_2H_5$, sein muß. Soll aus diesem Natracetessigäther gebildet werden, so muß ein zweites Molekül Essigäther unter Alkoholabspaltung darauf einwirken.

Um den Beweis zu führen, daß Säureäther in dieser Weise auf Natriumverbindungen einwirken, liegt es zunächst nahe, zu prüfen, wie sich der hypothetische Natriumäthyläpfelsäureäther gegen alkoholfreies Natriumalkoholat verhält.

Purdie hat diese Reaktion schon studiert, ohne zu einem bestimmten Resultat zu gelangen, auch mir ging es nicht besser, indem das Produkt nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Ich untersuchte daher die Einwirkung eines Säureäthers auf eine beständige Natriumverbindung und wählte zu diesem Zwecke den Malonsäureäther.

Synthese des Phloroglucintricarbonsäureäthers.

Da der Natriummalonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr langsam auf Malonsäureäther einwirkt, wurde das Gemisch beider Substanzen erwärmt. Trägt man 1 At. Natrium in 2 Mol. Malonsäureäther ein, so löst sich dasselbe auf, wenn man die Reaktion durch Erwärmen auf 110° unterstützt. Bei dieser Temperatur ist ein Entweichen von Alkoholdämpfen noch nicht bemerkbar. Steigert man nun die Temperatur des Ölbades, so beginnt bei 120° etwa eine Reaktion, welche am besten bei 145° verläuft und sich durch Destillation von Alkohol und Gelbfärbung der Flüssigkeit dokumentiert.

Bei Anwendung von 50 g Malonsäureäther hörte die Entwickelung von Alkohol nach vierstündigem Erhitzen auf 145° auf, während die Flüssigkeit sich in eine harte, gelbe Masse verwandelt hatte. Die feste, aus einer Natriumverbindung bestehende Substanz wurde zur Entfernung von unverändertem Malonsäureäther mit Äther gewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, welche ein Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Kristallkruste wurde endlich in heißem Alkohol gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und stehen gelassen.

So erhält man die neue Substanz in Form kurzer, glänzender

Nadeln von schwach gelblicher Farbe, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, dagegen leicht in Äther und Chloroform mit schwacher, grünlicher Fluorescenz lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 104° und die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{18}O_9$. (Gefunden 52,4, berechnet 52,6 Proz. Kohlenstoff; gefunden 5,1, berechnet 5,2 Proz. Wasserstoff.)

Der Körper verhält sich ganz ähnlich wie Succinylobernsteinsäureäther, ist jedoch viel beständiger. Er löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren daraus unverändert wieder abgeschieden und zwar in Öltropfen, die schnell körnig-kristallinisch erstarren. Beim Kochen mit Alkalien liefert er eine Säure, seine Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kirschrot.

Bei dieser auffallenden Ähnlichkeit mit dem Succinylobernsteinsäureäther lag es nahe, anzunehmen, daß der neue Körper auch eine analoge Konstitution besitzt und entweder aus 2 oder aus 3 Mol. Malonsäureäther durch ringförmigen Schluß entstanden ist. Letztere Ansicht hat sich als die richtige erwiesen, indem die Substanz in der Kalischmelze mit großer Leichtigkeit ganz reines Phloroglucin liefert, so daß sie selbst also als Äther der Phloroglucintricarbonsäure anzusehen ist:



$$C_6(OH)_3(CO_2C_2H_5)_3 = C_{15}H_{18}O_9.$$

Phloroglucin.

Schmilzt man den Äther mit 5 Tln. Kali und wenig Wasser, so entweicht zunächst Alkohol, dann tritt ein Schäumen ein, welches schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und in wenigen Minuten aufhört. Die so erhaltene Schmelze löst sich in Wasser mit gelber Farbe und liefert nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure beim Extrahieren mit Äther die berechnete Menge von Phloroglucin. Aus Wasser umkristallisiert, wurde es in großen, farblosen Tafeln erhalten, die an der Luft braun werden und nach dem Trocknen bei 105° bis zum konstanten Gewicht die Zusammensetzung $C_6H_6O_3$ zeigten. (Gefunden 57,1, berechnet 57,1 Proz. Kohlenstoff; gefunden 5,0, berechnet 4,76 Proz. Wasserstoff.) Dieses Phloroglucin zeigte die bekannten Reaktionen: es schmeckt süß, färbt einen mit Alkohol und Salzsäure befeuchteten Fichtenspan sofort kirschrot und gibt mit Anilinnitrat und salpetriger Säure die Reaktion von Weselsky[1]).

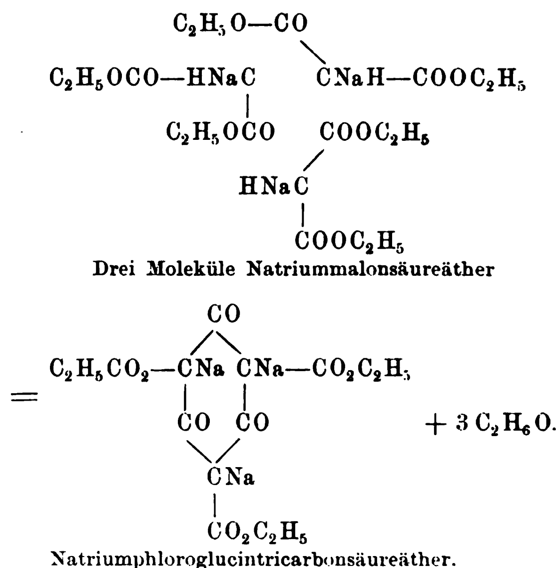
Dagegen schmilzt es erst bei 217°, während Barth und Schreder[2]) den Schmelzpunkt 206° und Tiemann und Will[3]) 209° angeben, und färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid nicht. Es beruht diese Abweichung im Verhalten wahrscheinlich darauf, daß das synthetische Phloroglucin reiner als die bisher dargestellten Präparate und namentlich ganz frei von Resorcin ist.

---

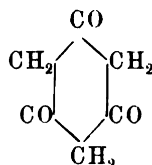
[1]) Ber. 8, 967 und 9, 216. — [2]) Ber. 12, 419. — [3]) Ber. 14, 954.

Die eben beschriebene Synthese des Phloroglucins ist ein direkter Beweis für die symmetrische Konstitution desselben. Ferner ist die Bildung des Phloroglucintricarbonsäureäthers aus Malonsäureäther der Synthese des Mesitylens aus Aceton vollständig entsprechend, was auch leicht begreiflich ist, da die Malonsäure als ein Aceton angesehen werden kann, in welchem die Verteilung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome eine umgekehrte ist.

Der Mechanismus dieser Synthese wird durch folgende Formeln verdeutlicht:



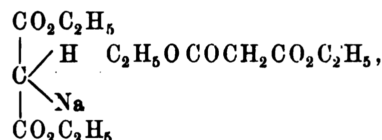
Ob das Natrium in dem Natriumphloroglucintricarbonsäureäther am Kohlenstoff oder infolge einer Atomverschiebung am Sauerstoff sitzt, ob der freie Äther Ketongruppen oder Hydroxyle enthält, und ob das Phloroglucin die Formel:



besitzt oder ein Trihydroxylderivat ist, lasse ich vorläufig dahingestellt. Nur möchte ich bemerken, daß ich zur Entscheidung der letzteren Frage Hydroxylamin auf Phloroglucin habe einwirken lassen, wobei ein prachtvoll kristallisierender, bei 128° schmelzender Körper entsteht. Mit der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes, die ich mir vorbehalten möchte, bin ich beschäftigt.

Durch die vorstehende Experimentaluntersuchung ist der Beweis geliefert, daß bei der Einwirkung des Malonsäureäthers auf seine Natriumverbindung in der Tat eine mit Alkoholaustritt verbundene Kondensation eintritt. Ob dieser Vorgang so zu deuten ist, daß zunächst Natriumalkoholat abgeschieden wird, oder ob man annehmen muß, daß das Äthoxyl des einen Moleküls den neben dem Natrium sitzenden Wasserstoff des anderen in Beschlag nimmt und so direkt Alkohol bildet, bleibt vorläufig dahingestellt. Eine Untersuchung über das Verhalten des Methylmalonsäureäthers wird über diesen Punkt hoffentlich Aufklärung bringen.

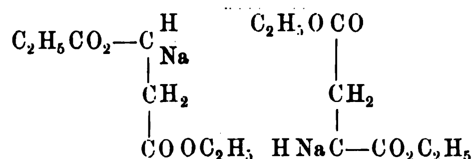
Mit dieser Reserve kann man daher das Verhalten des Malonsäureäthers auf folgende einfachste Form zurückführen:



und es ist somit der Beweis geliefert, daß der Malonsäureäther wirklich in derselben Weise auf seine beständige Natriumverbindung einwirkt, wie es oben für die Erklärung der Acetessigäthersynthese verlangt wurde. Man braucht daher nicht länger zu zweifeln, daß die letztere in folgendem Sinne verläuft:



Dasselbe gilt auch für die Synthese des Succinylobernsteinsäureäthers, welche sich von der des Phloroglucintricarbonsäureäthers nur dadurch unterscheidet, daß in dem einen Falle zwei, in dem anderen drei Moleküle zusammentreten, was offenbar in der Neigung, einen sechsgliedrigen Ring zu bilden, seinen Grund hat:



Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung ist es höchst wahrscheinlich, daß die Äther fetter Säuren unabhängig davon, ob sie einoder zweibasisch, ob sie β-Ketonsäuren sind oder nicht, bei der Einwirkung von Natrium zunächst eine α-Natriumverbindung liefern, welche mit einem zweiten Molekül des Äthers unter Alkoholaustritt eine der Acetessigätherbildung entsprechende Kondensation zeigen kann. Ob die Reaktion hierbei stehen bleibt, ob sie zu geschlossenen Ringen oder zu offenen, korallenartig verzweigten Gebilden führt, hängt wahr-

scheinlich teils von den Bedingungen des Versuches, teils von der Natur der Äther ab.

Einige vorläufige Versuche scheinen für die Richtigkeit dieser Anschauung zu sprechen. So verhält sich z. B. eine Lösung von Natrium in Acetessigäther beim Erwärmen, äußerlich wenigstens, ganz ähnlich wie der Natriummalonsäureäther; so gibt der Acetondicarbonsäureäther nach Versuchen von v. Pechmann und Cornelius bei einer ähnlichen Behandlung einen prachtvoll kristallisierenden Körper, der offenbar in einer nahen Beziehung zu dem Phloroglucintricarbonsäureäther steht, so wird nach derselben Methode aus Korksäureäther eine schön kristallisierende Substanz erhalten, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Schließlich spreche ich Herrn Dr. Homolka für die mir bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank aus.

---

182. Über das Trioxim des Phloroglucins.

(München; Ber. 19, 159 [1886].)

In der Mitteilung über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins [1]) habe ich angegeben, daß bei der Einwirkung des Malonsäureäthers auf seine Natriumverbindung Phloroglucintricarbonsäureäther entsteht, welcher beim Schmelzen mit Kali in Phloroglucin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Das so erhaltene Phloroglucin stimmte in seinen Eigenschaften im wesentlichen mit den Angaben überein, welche über das aus Benzol dargestellte vorliegen, mit Ausnahme des Schmelzpunktes und des Verhaltens gegen Eisenchlorid. In bezug auf letzteres bin ich noch zu keinem bestimmten Resultat gekommen, es scheint mir nur, als ob konzentrierte Lösungen immer die violette Reaktion zeigen, während verdünnte bald gefärbt werden, bald nicht. Worauf die Abweichung im Schmelzpunkt beruht, habe ich noch nicht untersuchen können, hoffe aber demnächst über beide Punkte berichten zu können.

I. Trioxim des Phloroglucins.

Das Phloroglucin verbindet sich mit freiem Hydroxylamin zu einem Oxim [2]), dessen Darstellung zweckmäßig in folgender Weise geschieht.

Zu einer Lösung von 1 Tl. kristallwasserhaltigem Phloroglucin in 45 Tln. Wasser setzt man die 3 Mol. entsprechende Menge von salzsaurem Hydroxylamin, nämlich 1.5 Tle. und ebensoviel kohlensaures

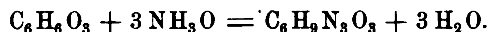
---

[1]) Ber. 18, 3454. — [2]) Der a. a. O. erwähnte, bei 128° schmelzende Körper hat sich als stickstofffrei erwiesen und stammt daher möglicherweise von einer Verunreinigung des angewendeten, meiner Sammlung entnommenen Präparates her.

Kali hinzu und läßt dann die Flüssigkeit in einer zugestopften Flasche im Dunkeln bei etwa 0° stehen. Der Abscheidung des Oxims geht die Bildung einer geringen Menge von braunen Flocken voraus, welche man nach etwa zwölfstündigem Stehen abfiltriert. Bald scheiden sich nun schwach bräunliche, zu einer lockeren Kruste vereinigte, körnige Kristalle aus, deren Menge nach vier bis fünf Tagen nicht mehr zunimmt. Dieselben werden zur Reinigung auf ein Filter gebracht, an welches sich eine geringe Menge eines schwarzen, amorphen Körpers fest anlegt, und dann auf einem anderen Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr chlorhaltig abläuft. Die im Vakuum getrockneten Kristalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_9N_3O_3$ stimmen:

	Gefunden	Berechnet	
C	42,5	42,1	Proz.
H	5,1	5,2	„
N	24,8	24,5	„

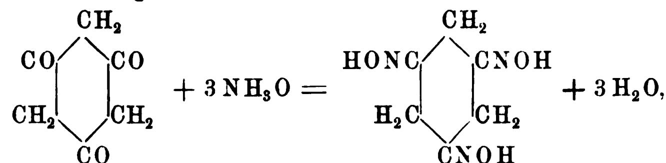
Es liegt also ein Trioxim vor, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



$$C_6H_6O_3 + 3\,NH_3O = C_6H_9N_3O_3 + 3\,H_2O.$$

Das Trioxim bildet ein sandiges Kristallpulver, welches in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Chloroform und Aceton etwas leichter löslich ist. Beim Verdunsten der Acetonlösung wird es in farblosen Warzen erhalten. Bei 140° färbt es sich schwarz und explodiert bei 155° ziemlich heftig und mit roter Flamme. Ein mit Salzsäure und Alkohol befeuchteter Fichtenspan färbt sich damit nach einiger Zeit gelbrot. Es löst sich in Alkalien ohne Färbung, wird aber daraus durch Säuren nicht wieder ausgefällt. Ebenso löst es sich leicht in Salzsäure zu einer anfangs farblosen Flüssigkeit, die sich aber schon beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen unter starker Braunfärbung vollständig zersetzt.

Das Trioxim des Phloroglucins bildet sich unzweifelhaft nach folgender Gleichung:

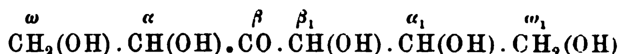


welche zu theoretischen Betrachtungen Veranlassung gibt, denen ich aber der Deutlichkeit halber einige Bemerkungen über die Nomenklatur voranschicken möchte.

II. Zur Nomenklatur der ketonartigen Substanzen und der Benzolderivate.

Man pflegt die Ketone bis jetzt so zu benennen, daß man die Alkyle, welche mit dem Carbonyl verbunden sind, aufzählt, und z. B.

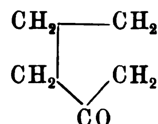
Äthylmethylketon sagt. Diese Bezeichnung hat den Übelstand, daß der Name des dem Keton entsprechenden Alkohols und Kohlenwasserstoffs nur durch eine längere Überlegung gefunden werden kann; so entspricht z. B. dem Äthylmethylketon das α-Oxybutan oder der sekundäre Butylalkohol. Ich schlage daher vor, die Ketone ebenso zu bezeichnen, wie die Substitutionsprodukte des Hydroxyls, und zwar ein Keton, welches durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen in einem Kohlenwasserstoff entsteht, ein Ketosubstitutionsprodukt dieses Kohlenwasserstoffes zu nennen. Das Aceton würde demnach Ketopropan heißen, Äthylmethylketon α-Ketobutan, Acetonylaceton $\alpha\alpha_1$-Diketohexan, Acetessigäther β-Ketobuttersäureäther, Acetondicarbonsäureäther β-Ketoglutarsäureäther, Brenztraubensäure Ketopropionsäure, ein Zucker der Formel:



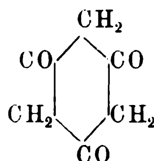
$$\overset{\omega}{CH_2}(OH).\overset{\alpha}{CH}(OH).\overset{\beta}{CO}.\overset{\beta_1}{CH}(OH).\overset{\alpha_1}{CH}(OH).\overset{\omega_1}{CH_2}(OH)$$

Pentaoxy-β-ketohexan. Die Beziehung zu den Derivaten tritt so hinreichend deutlich hervor; das α-Ketohexan gibt bei der Reduktion das α-Oxyhexan, die α-Ketopropionsäure die α-Oxypropionsäure.

Der Vorteil dieser Nomenklatur tritt am deutlichsten bei den ketonartigen Derivaten ringförmiger Gebilde hervor. So hat z. B. Fittig[1] den Körper



Tetron genannt. Dieses Tetron gibt bei der Reduktion Oxypentamethylen und dann Pentamethylen, lauter Körper, deren Name das Wort Penta enthält. Wollte man aber in dem einen Falle über diesen Übelstand hinwegsehen, so würde man doch der Aufgabe, Polyketone, wie z. B. die dem Phloroglucin isomere Substanz



zu benennen, ratlos gegenüberstehen. Nach der neuen Nomenklatur fallen diese Schwierigkeiten ohne weiteres fort, der Fittigsche Körper ist danach „Ketopentamethylen", der dem Phloroglucin isomere „1.3.5-Triketohexamethylen" oder „-hexahydrobenzol".

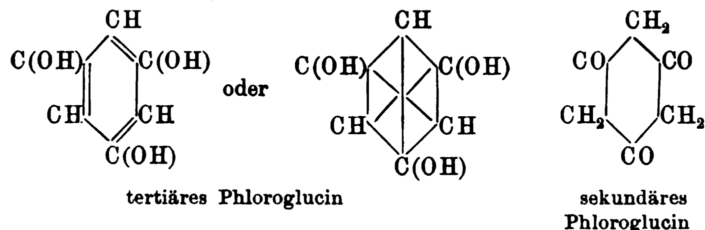
Die Überführung eines Benzolderivates in ein Derivat des Hexahydrobenzols bedarf ferner auch einer besonderen Bezeichnung. Es

[1]) Ber. 18, 3412.

schlage vor, das Benzol einen tertiären Sechsring zu nennen, weil darin alle Kohlenstoffatome unabhängig von jeder Hypothese über die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs tertiär gebunden sind, das Hexahydrobenzol dagegen aus dem entsprechenden Grunde einen sekundären. Die Dihydrophtalsäure enthält danach einen sekundär-tertiären oder gemischten Ring. Nach dieser Terminologie würde z. B. der Satz, den ich vor längerer Zeit ausgesprochen, daß die Carbonsäuren des Benzols und des Hexahydrobenzols sehr beständig, die dazwischen liegenden Säuren dagegen unbeständig sind, folgendermaßen lauten: Die betreffenden Derivate des tertiären und sekundären Sechsringes sind beständig, die der gemischten Sechsringe dagegen unbeständig.

III. Über die Beziehungen des tertiären Phloroglucins zum sekundären.

Nach dem Obigen ist die Bezeichnung tertiäres oder sekundäres Phloroglucin leicht verständlich:



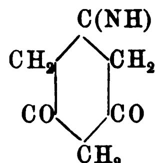
tertiäres Phloroglucin

sekundäres Phloroglucin

Wenn das Phloroglucin sich dem Hydroxylamin gegenüber wie das sekundäre verhält, so folgt daraus, daß es entweder im freien Zustande die sekundäre Form besitzt, oder daß die tertiäre leicht in die sekundäre übergeht. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor wie beim Isatin, Carbostyril usw., und ich möchte daher die dort angewendete Bezeichnung „Pseudo" auch für das Phloroglucin in Vorschlag bringen. Nur ist zu bemerken, daß der Ausdruck „Pseudo" nicht immer die sekundäre Form, wie z. B. beim Isatin, bedeuten soll, sondern vielmehr diejenige, welche im freien Zustande nicht existiert. Es bleibt daher vorläufig dahingestellt, ob das Pseudophloroglucin sekundär oder tertiär ist.

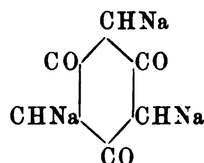
Zum Schlusse möchte ich noch die wichtigsten Reaktionen zusammenstellen, in denen das Phloroglucin sich entweder wie ein sekundäres oder ein tertiäres verhält.

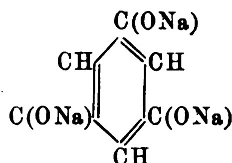
Dem Ammoniak gegenüber verhält sich Phloroglucin wie das sekundäre, da es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Phloramin verbindet, während andere Phenole, wie z. B. Resorcin und Orcin, nur einfache Additionsprodukte geben. Dem Phloramin käme daher die Formel:



zu, d. h. es wäre Imidodiketohexamethylen.

Die Metallverbindungen des Phloroglucins leiten sich dagegen höchst wahrscheinlich vom tertiären ab, denn, wenn auch die Theorie zwei Natriumverbindungen





möglich erscheinen läßt, so spricht doch der Umstand, daß Natriumphloroglucin mit Jodäthyl den Äther des tertiären Phloroglucins gibt, welcher in Kali unlöslich ist, für diese Ansicht.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich schließlich als wesentliches Resultat, daß Benzolderivate nicht bloß, wie man bisher annahm, durch Addition von Chlor, Wasserstoff oder anderen Substanzen in Derivate des Hexahydrobenzols übergeführt werden können, sondern auch durch eine einfache Umlagerung. Für das Zustandekommen der letzteren scheinen indessen besondere Bedingungen nötig zu sein, da das mit dem Phloroglucin isomere Pyrogallol und auch das Resorcin sich nicht mit Hydroxylamin verbinden.

Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man die Umlagerung des tertiären in das sekundäre Phloroglucin einerseits der durch die gleichmäßige Verteilung der Hydroxyle bewirkten Lockerung des Benzolringes und andererseits dem Umstande zuschreibt, daß dabei der tertiäre Ring in einen rein sekundären übergeht.

183. Über den Succinylobernsteinsäureäther.

(München; Ber. 19, 428 [1886].)

In der Mitteilung über Phloroglucin [1]) habe ich gezeigt, daß das symmetrische Trioxybenzol durch Umlagerung in eine ketonartige Substanz, das Triketohexahydrobenzol, übergehen kann. Die folgende vorläufige Mitteilung wird den Nachweis bringen, daß dieser Fall nicht vereinzelt dasteht, indem sich auch ein Dioxyderivat des Benzols, der

[1]) Ber. 18, 3454.

p-Dioxyterephtalsäureäther, durch eine von Wasserstoffaufnahme begleitete Umlagerung in ein Diketoderivat des Hexahydrobenzols, den Succinylobernsteinsäureäther, zu verwandeln vermag.

Paradioxyterephtalsäureäther.

Der Chinondihydrodicarbonsäureäther, welchen Herrmann durch Behandlung von Succinylobernsteinsäureäther mit Brom erhalten hat ist nichts anderes als Paradioxyterephtalsäureäther. Geuther[1]) hat, denselben schon als p-Dioxyphtalsäureäther angesprochen, weil Wedel daraus mittelst Chloracetyl ein Diacetylderivat dargestellt hat, eine Ansicht, welche unter Berücksichtigung von Eberts Untersuchungen[2]) zu dem obigen Resultate führt.

Wenn die folgende Untersuchung auch die Richtigkeit der modifizierten Geutherschen Ansicht bestätigt, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß der von Geuther geführte Beweis der Strenge entbehrt. Chloracetyl verwandelt nach Wedel nicht nur den Chinondihydrodicarbonsäureäther, sondern auch den Succinylobernsteinsäureäther in ein Diacetylderivat, ersteren bei 40 bis 60°, letzteren bei 115 bis 120°. Dieser nicht sehr bedeutende Unterschied fällt aber ganz fort, wenn man Chloracetyl auf die Natriumverbindungen der beiden Äther einwirken läßt.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Succinylobernsteinsäureäther mit alkoholischem Natriumalkoholat, so fällt die Dinatriumverbindung desselben als rosenroter Niederschlag aus.

	Gefunden	Berechnet
Na	15,1	15,3 Proz.

Chloracetyl liefert damit sofort die Acetylverbindung Wedels: Schmelzpunkt gefunden 170 bis 171°, nach Wedel[3]) 169°.

Verfährt man in der gleichen Weise mit Chinondihydrodicarbonsäureäther, so erhält man die Natriumverbindung desselben als dunkelorangefarbenen Niederschlag, der mit Chloracetyl die von Wedel[4]) beschriebene Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 154°.liefert.

Hiernach ist also das Verhalten der beiden Äther ein gleiches, und man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Natriumverbindungen beider die Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen enthalten, während es dahingestellt bleibt, ob die freien Äther in dieser Beziehung eine gleiche Konstitution besitzen.

Charakteristisch ist dagegen der Unterschied in dem Verhalten der beiden Äther gegenüber von Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak, indem der Succinylobernsteinsäureäther sich mit diesen Reagentien sehr leicht verbindet, der Chinondihydrodicarbonsäureäther aber unter den verschiedensten Bedingungen ohne Einwirkung darauf ist.

---

[1]) Lieb. Ann. 219, 125. — [2]) Lieb. Ann. 229, 45. — [3]) Lieb. Ann. 219, 86. — [4]) Lieb. Ann. 219, 83.

1. Monophenylhydrazinverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers, von Knorr beschrieben[1]).

2. Diphenylhydrazinverbindung desgleichen.

3. Die Hydroxylaminverbindung bildet sich, wenn man in Alkohol suspendierten Succinylobernsteinsäureäther mit freiem Hydroxylamin versetzt und einige Tage stehen läßt. Der Äther löst sich allmählich auf und die Lösung hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten eine kristallisierte farblose Substanz, welche stickstoffhaltig ist, aber nicht näher untersucht wurde.

4. Das Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers.

Der Sauerstoff des Succinylobernsteinsäureäthers wird mit ähnlicher Leichtigkeit durch die Imidogruppe ersetzt, wie dies Knorr[2]) bei den offenen Paradiketonen gefunden hat. Zur Darstellung der Diimidoverbindung empfiehlt es sich, kleinere Mengen des Äthers mit trockenem essigsaurem Ammoniak zu erhitzen. 1 g Succinylobernsteinsäureäther wurde mit 10 g Ammoniumacetat in einem kleinen Rundkölbchen über freiem Feuer erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn der geschmolzene Äther sich in dem essigsauren Ammoniak zu einer klaren, gelben Flüssigkeit aufgelöst hat, was nach etwa einer Minute der Fall ist. Die Schmelze liefert nach dem Behandeln mit Wasser eine gelbe, kristallinische Masse, welche sich durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol in leuchtend gelbe Nadeln von der Farbe des neutralen, chromsauren Kalis verwandelt. Der Körper schmilzt bei 181⁰, löst sich schwer in Alkohol und Äther mit grüner Fluorescenz, leicht dagegen in Chloroform. Er besitzt basische Eigenschaften und verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu farblosen, schwer löslichen Salzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_{12}H_{18}N_2O_4$
C	56,3	—	56,7 Proz.
H	6,9	—	7,0 „
N	—	11,2	11,0 „

Der Körper ist also, entsprechend der Konstitution des Succinylobernsteinsäureäthers, als ein Paradiimidohexahydrobenzoldicarbonsäureäther zu betrachten, wobei indessen eine Umlagerung in den Diamidodihydrobenzoldicarbonsäureäther nicht ausgeschlossen bleibt.

Aus dem geschilderten Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers und des Chinondihydrodicarbonsäureäthers folgt, daß der erstere entweder ein Ketosubstitutionsprodukt ist, oder sich doch in ein solches umwandeln kann, während der letztere entschieden eine Hydroxylverbindung ist und mit dem Paradioxyterephtalsäureäther identisch sein muß, wenn man nicht etwa annehmen wollte, daß demselben ein isomeres Benzol zugrunde liegt. Um diesen Einwand, dem bei den eigentüm-

---

[1]) Ber. 17, 2055. — [2]) Ber. 19, 46.

lichen Eigenschaften des Äthers eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden kann, zu entkräften, habe ich den Versuch gemacht, den Dioxyterephtalsäureäther erst in Dichlorterephtalsäure und dann in Terephtalsäure überzuführen.

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid gelang dies nicht, weil der Äther beim Erwärmen damit eine Phosphorverbindung liefert, welche durch Behandlung mit Kali in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt wird. Dagegen führte die Anwendung der oben genannten Imidoverbindung zum Ziele.

Wenn der Succinylobernsteinsäureäther bei der Behandlung mit Brom den Dioxyterephtalsäureäther liefert, so muß die Diimidoverbindung der ersteren unter gleichen Bedingungen in den Diamidoterephtalsäureäther übergehen.

Behandelt man nun die Diimidoverbindung in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so resultiert eine dunkelgrüne, harzige Masse, dagegen verläuft die Reaktion glatt, wenn man sich der konzentrierten Schwefelsäure als Lösungsmittel bedient.

Paradiamidoterephtalsäureäther.

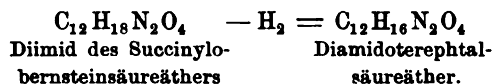
Der Diimidoäther wird in 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und allmählich unter Umschütteln mit der zwei Atomen entsprechenden Menge Brom versetzt. Die unter Entweichen von Bromwasserstoff stattfindende Reaktion ist beendet, wenn die Flüssigkeit sich trübt, was nach ungefähr einer halben Stunde eintritt. Man entfernt dann das überschüssige Brom, so gut es geht, durch einen trockenen Luftstrom und gießt die Flüssigkeit auf mit schwefliger Säure angefeuchtetes Eis mit der Vorsicht, daß etwa noch vorhandene Bromtropfen zurückbleiben. Hierbei scheidet sich ein sehr schwer lösliches Sulfat in farblosen Nadeln ab, welches auf einem Filter gesammelt und mit Natriumacetatlösung behandelt wird, wodurch die Abscheidung der neuen Substanz in orangegelben Flocken veranlaßt wird. Der Körper kristallisiert aus heißem Alkohol in goldgelb glänzenden Nadeln von der Farbe des roten chromsauren Kalis und schmilzt bei 168°. In Alkohol und Äther löst er sich schwer mit brauner Farbe und goldgelber Fluorescenz. Er ist stark basisch, liefert sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salzsäure schwerlösliche, farblose Salze und wird durch Alkalien leicht verseift.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_4$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	57,1	57,0 Proz.
H	6,4	6,8 „
N	11,1	10,8 „

Die Substanz hat also die Zusammensetzung des Diamidoterephtalsäureäthers und ist nach folgender Gleichung durch Entziehung von

zwei Wasserstoffatomen aus dem Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers entstanden:



$$C_{12}H_{18}N_2O_4 - H_2 = C_{12}H_{16}N_2O_4$$

Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers — Diamidoterephtalsäureäther.

Zur Überführung in Terephtalsäure wurde der Körper in salzsaurer Lösung in die Diazoverbindung verwandelt und nach der Sandmeyerschen Methode mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure erwärmt. Da die so erhaltene Substanz sich noch in Salzsäure löste, wurde die Behandlung noch einmal wiederholt, worauf eine schön kristallisierte, chlorhaltige, in Salzsäure unlösliche Säure resultierte. Diese Säure, welche aller Wahrscheinlichkeit nach Dichlorterephtalsäure ist, wurde auf dem Wasserbade zwei Stunden mit Natriumamalgam behandelt, wobei indessen anstatt der Terephtalsäure eine in Wasser lösliche, kristallisierte Säure erhalten wurde. Dieser Mißerfolg legte die Vermutung nahe, daß die Terephtalsäure selbst bei der Temperatur des Wasserbades durch Natriumamalgam leicht zu reduzieren sei. Der Versuch bestätigte dies. Nach zweistündiger Behandlung war alle Terephtalsäure verschwunden, nach zehnstündigem Digerieren wurde eine Säure von der Zusammensetzung der Tetrahydroterephtalsäure erhalten. In der Kälte wird die Terephtalsäure dagegen nur langsam von Natriumamalgam angegriffen, wie dies schon Mohs[1]) gefunden hat, dessen Hydroterephtalsäure wahrscheinlich unveränderte, etwas verunreinigte Terephtalsäure gewesen ist.

Infolge dieses Verhaltens wurde die chlorhaltige Säure in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt und das Produkt nach dem Verschwinden des Chlors mit Wasser ausgekocht. Die so erhaltene Säure lieferte einen Methyläther vom Aussehen des Terephtalsäureäthers, welcher bei 138° schmolz, während der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 140° angegeben wird. Die Säure selbst ist so gut wie unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, amorph, und sublimiert leicht ohne zu schmelzen, ist also jedenfalls Terephtalsäure. Eine Analyse des Silbersalzes bestätigte diese Vermutung.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(COOAg)_2$
C	24,9	25,2 Proz.
H	1,3	1,0 „
Ag	55,8	56,0 „

Die Beschreibung der hier erwähnten neuen Verbindungen ist nur in unvollständiger Weise geschehen, weil es nur darauf ankam, Terephtalsäure zu erhalten. Indessen sollen diese Zwischenprodukte ausführlicher studiert werden, sowie auch die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure selbst.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der Einwirkung von

---

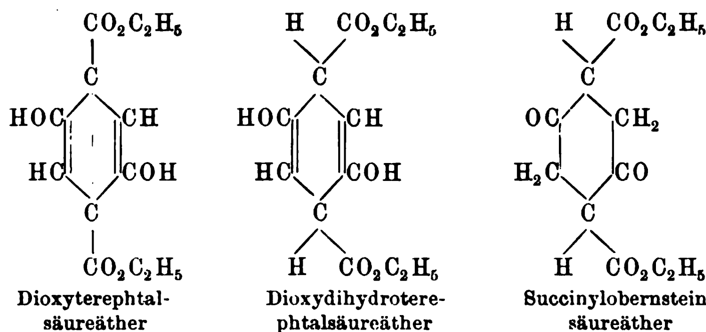
[1]) Zeitschr. f. Chemie 1867, 62.

Brom auf das Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers der Diamidoterephtalsäureäther entsteht, und es folgt daraus, daß der unter den gleichen Bedingungen aus dem Succinylobernsteinsäureäther gebildete Chinondihydrodicarbonsäureäther mit dem Dioxyterephtalsäureäther identisch ist.

Rückbildung des Succinylobernsteinsäureäthers aus Dioxyterephtalsäureäther.

Der Dioxyterephtalsäureäther teilt mit der Terephtalsäure die leichte Reduzierbarkeit und wird durch Kochen mit einem sauren Reduktionsmittel, z. B. mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, leicht in ein Dihydroderivat übergeführt, welches nichts anderes ist als Succinylobernsteinsäureäther. Hiernach käme letzterem die Formel eines Dioxydihydroterephtalsäureäthers zu. Zieht man indessen die Eigenschaften dieses Äthers, die Schwierigkeit, mit welcher er sich acetylieren läßt, und die Reaktionsfähigkeit gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Betracht, so wird man zu dem Schlusse gedrängt, daß der in einer ersten Phase der Reaktion gebildete Dioxydihydroterephtalsäureäther in einer zweiten Phase in den Diketohexahydrobenzoldicarbonsäureäther übergeht. Es bestätigt sich demnach hier wieder die Regel, daß der Sechsring in der tertiären und sekundären Form beständig, in einer gemischten dagegen, wie z. B. in dem Dioxydihydroterephtalsäureäther, unbeständig ist. Diese Unbeständigkeit ist indessen kein Hinderungsgrund für die Rückbildung der gemischten Form, indem das Acetylderivat jedenfalls, und das Natriumsalz des Succinylobernsteinsäureäthers wahrscheinlich dem Dioxydihydroterephtalsäureäther angehört.

Die oben beschriebenen Beziehungen zwischen den beiden Äthern lassen sich durch folgende Formeln verdeutlichen, wobei ich jedoch bemerken möchte, daß die Verteilung der Wasserstoffatome im Dioxydihydroterephtalsäureäther ebenso wie die Art der Bindung der Kohlenstoffatome dahingestellt bleiben muß:



Dioxyterephtalsäureäther — Dioxydihydroterephtalsäureäther — Succinylobernsteinsäureäther

Schließlich sage ich Herrn Dr. **Homolka** für die mir bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

---

184. Über die Konstitution des Benzols.

(München; Ber. 19, 1797 [1886].)

Die theoretischen Spekulationen über die Natur des Kohlenstoffatoms, welche ich bei Gelegenheit des Studiums der Acetylenverbindungen veröffentlicht habe [1]), erfordern zu ihrer Weiterführung vor allem die Feststellung der Konstitution des Benzols, weil dieser Kohlenwasserstoff wegen seiner großen Beständigkeit, seiner leichten Bildung aus dem Acetylen und seiner nahen Beziehnng zu den aus Methylengruppen gebildeten Ringen einen der wichtigsten Plätze unter den Verbindungen des Kohlenstoffs einnimmt. Diese Erwägung hat mich veranlaßt, die noch nicht abgeschlossene Untersuchung über die Acetylenverbindungen zunächst liegen zu lassen und dafür die Erforschung der Konstitution des Benzols in Angriff zu nehmen.

Was die Lösung derartiger Probleme betrifft, so neigen viele Chemiker der Ansicht zu, daß sie nicht auf dem gewöhnlichen Wege chemischer Forschung, sondern nur durch physikalische Hilfsmittel gelingen könne. Ich kann mich indessen bei dem jetzigen, noch so wenig ausgebildeten Zustande der Molekularphysik dieser Meinung nicht anschließen. Die chemischen Methoden zur Bestimmung der Atomverkettung übertreffen alle physikalischen derart an Sicherheit, daß es mir als eine Pflicht des Chemikers erscheint, die Beantwortung solcher Fragen nicht dem Physiker zu überlassen, sondern selbst Hand anzulegen, auch wenn die Arbeit eine mühevolle ist.

Die Fortschritte, welche die Lehre vom Benzol seit der Aufstellung der Kekuléschen Theorie gemacht hat, beschränken sich im wesentlichen auf eine Fortsetzung der von diesem Forscher begonnenen Diskussion der Stellungsfragen. Trotz zahlloser Untersuchungen hat diese Methode zu keinem bestimmten Resultat geführt und läßt, wie bekannt, die Auswahl zwischen einer ganzen Reihe ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln. Noch weniger hat die von Kekulé und anderen Chemikern ausgeführte Untersuchung von Sprengungsstücken des Benzols, wie z. B. der Carboxytartronsäure, zur Lösung des Problems beigetragen, da die Konstitution dieser Produkte mit allen möglichen Formeln des Benzols in Einklang zu bringen ist.

Nach diesen Mißerfolgen bleibt nur ein Weg für die Experimentaluntersuchung übrig, nämlich das Studium der Additionsprodukte des Benzols. Das Benzol geht im freien und im verbundenen Zustande durch Reduktion oder Anlagerung von Halogenatomen in den Kohlenwasserstoff C_6H_{12} oder in Derivate desselben über. Kann man nun nachweisen, daß das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist, und ferner feststellen, mit welchen Kohlenstoffatomen sich die drei

[1]) Ber. 18, 674 und 2269.

zum Benzol hinzutretenden Wasserstoffatompaare successive vereinigen, so ist dadurch die Konstitution des Benzols gegeben, da kein Zweifel darüber bestehen kann, daß die addierten Atome an diejenigen Kohlenstoffaffinitäten treten, welche durch die Addition gesprengt werden.

Die gesamte Untersuchung zerfällt in folgende Abschnitte:

I. Hexahydrobenzol und Hexamethylen sind identisch.

II. Ortho-, Meta- und Parasubstitutionsprodukte des Benzols liefern bei der Reduktion Derivate, welche die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 1, 2; 1, 3; 1, 4 des Hexamethylens enthalten.

III. Die nach dem zweiten Satze möglichen Formeln des Benzols.

IV. Die Stellung der sprengbaren Bindungen im Benzol.

Die den drei ersten Abschnitten zugrunde liegenden Experimentaluntersuchungen sind schon veröffentlicht, nämlich in den drei Abhandlungen [1]): „Über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins", „Über das Trioxim des Phloroglucins" und „Über den Succinylobernsteinsäureäther". Wenn ich in denselben den Zweck und den inneren Zusammenhang meiner Versuche nicht angedeutet habe, so geschah es, um die theoretischen Folgerungen bei einer späteren Gelegenheit besser zusammenfassen zu können. Ich bedauere, daß Ladenburg [2]) dadurch veranlaßt worden ist, aus den Resultaten Schlüsse zu ziehen, welche nach der weiter unten folgenden Auseinandersetzung nicht haltbar sind.

Der vierte Abschnitt enthält endlich die neu angestellten Versuche welche übrigens noch nicht abgeschlossen sind.

I. Hexahydrobenzol und Hexamethylen sind identisch.

Die Identität des Reduktionsproduktes des Benzols mit dem aus sechs Methylengruppen gebildeten Ringe — dem Hexamethylen — konnte zur Zeit der ausschließlichen Herrschaft der Kekuléschen Benzolformel als selbstverständlich nicht in Frage kommen. Nach der Aufstellung der Prismenformel verhielt sich die Sache indessen nicht mehr so einfach, da diese die Konstitution von vier verschiedenen Hexahydrobenzolen gestattet, nämlich Hexamethylen, Methylpentamethylen, Dimethyltetramethylen und Trimethyltrimethylen.

Es läßt sich nun zunächst für einige Fälle direkt beweisen, daß das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist. Der Succinylobernsteinsäureäther ist mit voller Sicherheit als ein Derivat des Hexamethylens erkannt. Dioxyterephtalsäureäther geht durch Reduktion in Succinylobernsteinsäureäther über, folglich verwandelt sich das Benzol bei dieser Reaktion in Hexamethylen.

Gegen die Verallgemeinerung dieses Satzes für alle Benzolderivate ist vom Standpunkte der Prismenformel der Einwand möglich, daß das

---

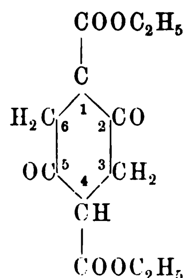
[1]) Ber. **18**, 3454; **19**, 159, 428. — [2]) Ber. **19**, 971.

Benzol bald in der einen, bald in der anderen Weise reduziert werden könnte. Da indessen weiter unten gezeigt werden wird, daß diese Formel auf Grund des Verhaltens des Succinylobernsteinsäureäthers — also unabhängig von der Frage, ob es verschiedene Hexahydroverbindungen gibt — unzulässig ist, so kann die Identität des Hexahydrobenzols mit Hexamethylen ganz allgemein als festgestellt angesehen werden.

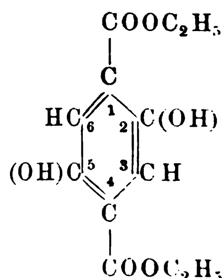
II. Ortho-, Meta-, Parasubstitutionsprodukte des Benzols liefern bei der Reduktion Derivate des Hexamethylens, welche die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 1, 2; 1, 3; 1, 4 enthalten.

Dieser Satz, welcher sich auch so ausdrücken läßt, daß die Kohlenstoffatome des Benzols bei der Reduktion zu Hexahydrobenzol dieselben Stellungen beibehalten, welche sie im Kekuléschen Benzol einnehmen, läßt sich leicht durch Bildung und Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers und des Phloroglucintricarbonsäureäthers beweisen.

Zunächst ist durch die Untersuchungen von Herrmann[1]), Geuther und seinen Schülern[2]), Ebert[3]) und mir festgestellt worden, daß dem Succinylobernsteinsäureäther und dem davon sich ableitenden Dioxyterephtalsäureäther unter Zugrundelegung der Kekuléschen Benzolformel folgende Formeln zukommen:



Succinylobernsteinsäureäther



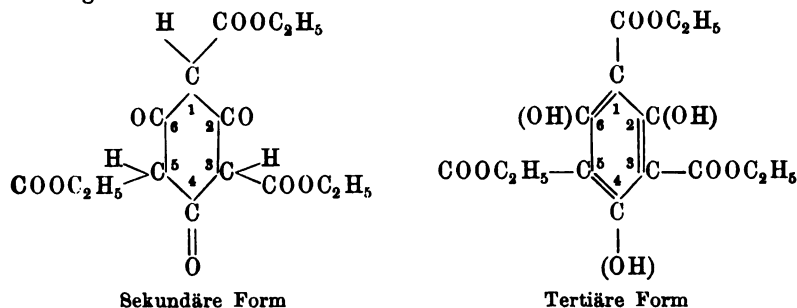
Dioxyterephtalsäureäther

Ein Blick auf diese Formeln genügt, um sich zu überzeugen, daß bei dem Übergange von Dioxyterephtalsäureäther in Succinylobernsteinsäureäther zwei Parastellungen erhalten bleiben, nämlich die der Carbäthoxyle und die der Ketonsauerstoffatome bzw. Hydroxyle. Ob dagegen das in der Orthostellung zum Carbäthoxyl (1) befindliche Hydroxyl (2) seinen Platz behält, oder in die Stellung (5) rückt, bleibt zweifelhaft, d. h. ob die Orthostellung erhalten bleibt, oder ob sie in die Metastellung übergeht.

Andererseits läßt sich aber durch die Bildung des Phlorogluein-

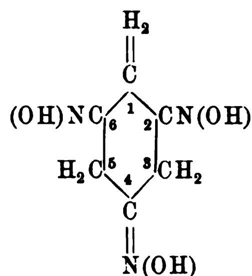
[1]) Lieb. Ann. 211, 306. — [2]) Lieb. Ann. 219, 71 und 119. — [3]) Lieb. Ann. 229, 45.

tricarbonsäureäthers aus Malonsäureäther beweisen, daß die Metastellung beim Übergang vom sekundären Ringe in den tertiären nicht in die Ortho- oder Parastellung verwandelt wird, da aus der Synthese die 1, 3-Stellung der Sauerstoffatome im sekundären Ringe und aus dem sonstigen Verhalten des Phloroglucins die Metastellung der Hydroxyle hervorgeht:



Sekundäre Form — Tertiäre Form

Der Einwand, daß die Existenz der sekundären Form nicht nachgewiesen ist, wird beseitigt durch die Bildung des Trioxims des Phloroglucins, welches keine andere Formel haben kann als:



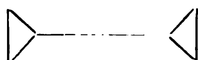
Da hierdurch endlich die Erhaltung der Metastellung bewiesen wird, so folgt als selbstverständlich, daß dies auch für die Orthostellung der Fall ist.

III. Die nach dem zweiten Satze möglichen Formeln des Benzols.

Der in dem zweiten Abschnitt enthaltene Satz, den ich den „zweiten Satz“ nennen will, wird den meisten, an die Kekulésche Formel gewöhnten Lesern als selbstverständlich erscheinen. Dem ist aber nicht so, da durch denselben eine von den bisher für möglich gehaltenen Benzolformeln beseitigt wird, nämlich die Prismenformel.

Das Prisma besteht aus zwei Dreiecken, welche durch die drei, den Parabindungen entsprechenden Kanten, die „Parakanten“, zusammengehalten werden. Will man nun aus dem Prisma ein Hexamethylen herstellen, so muß man eine Parakante und zwei Dreieckskanten

sprengen. Versucht man zwei Parakanten zu öffnen, so erhält man ein Ditrimethylen:

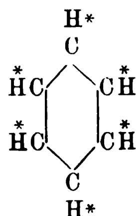


aus dem durch weitere Reduktion das Hexamethylen nicht gebildet werden kann.

Wenn ferner zwei Substituenten, welche im Prisma in der Parastellung stehen, auch im Hexamethylen die Stellung 1, 4 einnehmen sollen, so muß die entsprechende Parakante gesprengt werden, wie ein Blick auf das Prismamodell zeigt. Da nun bei der Reduktion des Dioxyterephtalsäureäthers zu Succinylobernsteinsäureäther zwei Parastellungen, nämlich die der Hydroxyle und die der Carbäthoxyle, erhalten bleiben, so müßten zwei Parakanten des Prismas gesprengt werden, was nicht möglich ist. Die Prismenformel ist demnach unhaltbar.

Für die nach Beseitigung des Prismas noch möglichen Formeln des Benzols erhält man den allgemeinsten Ausdruck, wenn man sich vorstellt, daß jedes Methylen des Hexamethylens ein Wasserstoffatom verliert, während zugleich die dadurch freiwerdenden sechs Affinitäten der sechs Kohlenstoffatome entweder frei bleiben oder sich zu je zwei in verschiedenen Stellungen sättigen. Da bei der Reduktion des Benzols drei Bindungen gesprengt werden und sechs erhalten bleiben, so kann man die Formel desselben für alle Fälle so konstruieren, daß die sechs Kohlenstoffatome durch die sechs bleibenden Bindungen zu einem Ringe zusammengehalten werden, während die drei sprengbaren Bindungen beliebig verteilt werden können. Um Mißverständnisse zu vermeiden, bemerke ich, daß die sprengbaren Bindungen nicht notwendigerweise schwächer sein müssen, da es z. B. bei der doppelten Bindung, wie sie im Kekuléschen Benzol vorkommt, nicht festgestellt ist, ob sie aus zwei schwächeren Bindungen von gleicher Stärke besteht, oder aus einer starken und einer schwachen.

Die hieraus sich ableitende Formel des Benzols ist folgende:



in der die Sterne die freien oder paarweise gebundenen und im letzteren Falle auflösbaren Affinitäten bedeuten.

Die Art und Weise der Bindung dieser sechs Affinitäten läßt sich nun feststellen, wenn es gelingt, 2, 4, 6 At. oder Gruppen damit zu

verbinden und dann die Stellung dieser Substituenten des Di-, Tetra- und Hexahydrobenzols entweder in dem daraus regenerierten Benzol oder im Hexahydrobenzol nachzuweisen, was nach Satz II gleichbedeutend ist.

Bei freien Affinitäten würde kaum auf eine Regelmäßigkeit bei der Addition zu rechnen sein. Bei der Kekuléschen Formel müßten die addierten Elemente an benachbarte, bei der von Claus[1]) bevorzugten an gegenüberliegende, bei der Dewarschen[2]) einmal an gegenüberliegende und zweimal an benachbarte Kohlenstoffatome treten.

Gegen die beiden zuletzt genannten Formeln hat man eingewendet, daß die erstere drei Orthostellungen ergebe und die letztere zwei Monosubstitutionsprodukte. Läßt man diesen Einwand gelten, so wäre damit die Richtigkeit der Kekuléschen Formel bewiesen, da die Hypothese der Existenz freier Affinitäten in hohem Grade unwahrscheinlich ist. Da aber in neuerer Zeit viele Stimmen zugunsten der Dewarschen Formel laut geworden sind und man andererseits die Bedenken gegen die Claussche Formel durch die Annahme beseitigen kann, daß die sprengbaren Bindungen in ihrem Einflusse auf die Natur der Stellung gegen die nicht sprengbaren zurücktreten, so habe ich es für nötig gehalten, die Stellung der sprengbaren Bindungen zum Gegenstande einer Experimentaluntersuchung zu machen, deren erster Teil in dem folgenden Abschnitte enthalten ist.

IV. Die Stellung der sprengbaren Bindungen des Benzols.

Erster Teil.

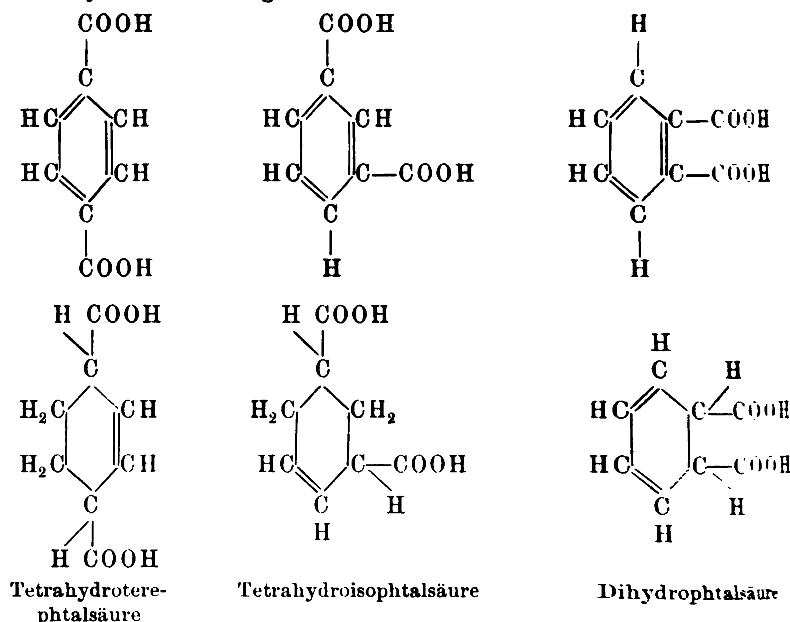
Die Tetrahydrophtalsäure, welche ich vor längerer Zeit[3]) beschrieben habe, geht durch Addition von zwei Bromatomen und Austausch derselben gegen Hydroxyl in eine Art von Weinsäure, die Tartrophtalsäure, über. Könnte man die Stellung der beiden Hydroxyle in der letzteren ermitteln, so würde dadurch auch die Situation der entsprechenden sprengbaren Bindung in der Tetrahydrophtalsäure gegeben sein. Mangel an Material, sowie die Erwägung, daß die durch Destillation der Hexahydropyromellithsäure erhaltene Tetrahydrophtalsäure möglicherweise nicht mit einem Reduktionsprodukt der Phtalsäure identisch sein könnte, hielten mich damals von der weiteren Verfolgung dieses Gedankens ab. Bei der Wiederaufnahme desselben ging ich von den leichter zugänglichen Reduktionsprodukten der Dicarbonsäuren des Benzols aus. Es stellte sich heraus, daß Tere- und Isophtalsäure zwar nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme von Natriumamalgam reduziert und dabei gleich in die Tetrahydrosäuren übergeführt werden.

---

[1]) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie. Freiburg 1867, S. 207. — [2]) R. Meyer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 86. — [3]) Lieb. Ann. 166, 346.

Die Phtalsäure, welche nach **Graebe** und **Born** von Natriumamalgam in der Kälte in etwa 14 Tagen zu Dihydrophtalsäure reduziert wird, erleidet diese Veränderung in der Hitze schon nach wenigen Stunden, nimmt dann aber nicht mehr Wasserstoff auf.

Diese bemerkenswerte Verschiedenheit zwischen der Phtalsäure einerseits und der Tere- und Isophtalsäure andererseits läßt sich erklären, wenn man, unter Zugrundelegung der **Kekulé**schen Formel von der Annahme ausgeht, daß nur diejenigen doppelten Bindungen reduziert werden, welche Kohlenstoffatomen angehören, die mit einem Carboxyl in Verbindung stehen:

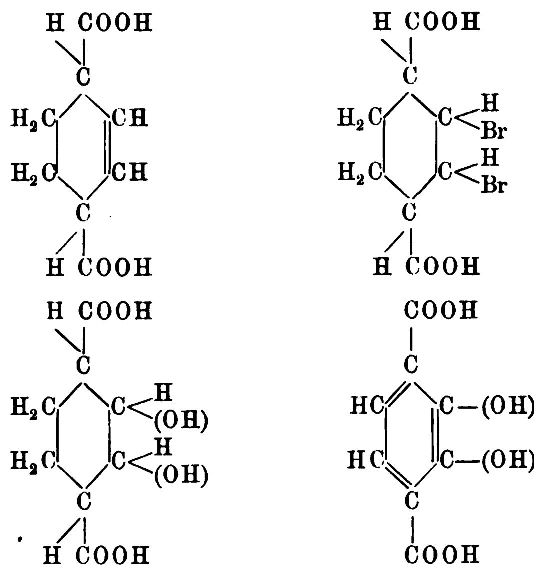


Tetrahydroterephtalsäure — Tetrahydroisophtalsäure — Dihydrophtalsäure

Eine zweite, höchst bemerkenswerte Tatsache ist die, daß die teilweise reduzierten Säuren sich gegen Brom wie gewöhnliche, ungesättigte Säuren verhalten. So nimmt Dihydrophtalsäure und Tetrahydroterephtalsäure unter denselben Bedingungen zwei Atome Brom auf, wie die Zimtsäure, so findet die Addition von zwei Atomen Brom zu den Äthern dieser Säuren ebenso momentan statt, wie dies beim Zimtsäureäther und Fumarsäureäther der Fall ist.

Könnte man die Stellung der addierten Bromatome bestimmen, so würde dadurch die Situation der sprengbaren Bindungen, und folglich auch die Konstitution des Benzols gegeben sein. Dies ist nun in der Tat möglich, da die weiter unten beschriebene, von dem Dibromid der Tetrahydroterephtalsäure abgeleitete Oxysäure bei der Behandlung mit Brom ein Produkt liefert, welches mit Tetrabrombrenzcatechin identisch ist.

Folgende Formeln geben ein Bild von der Vorstellung, welche ich mir von dem Verlauf dieser Reaktion mache:



Tetrahydroterephtalsäure.

Mohs gibt an, daß er durch Behandlung von Terephtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte eine Dihydroterephtalsäure erhalten habe, welche beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung reduzierend wirkt. Diese Beobachtung ist nicht richtig. Läßt man Terephtalsäure mit wenig Wasser und Natriumamalgam in der Kälte stehen, so wird dieselbe nicht reduziert. Es ist daher anzunehmen, daß Mohs eine unreine Säure in der Hand gehabt hat, womit auch übereinstimmt, daß die Hydroterephtalsäuren nicht reduzierend auf Silberlösung einwirken. Dagegen gelingt die Reduktion der Terephtalsäure leicht in der Wärme.

Kocht man 5 g Terephtalsäure, in möglichst wenig Natronlauge gelöst, unter allmählichem Zusatz von Natriumamalgam — es ist im ganzen für diese Menge 1 Pfund 4 proz. Amalgam nötig — in einem kleinen, mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben 20 Stunden lang, so ist die ganze Menge der Säure in Tetrahydroterephtalsäure verwandelt. Ein Zwischenprodukt konnte nicht beobachtet werden; ebenso gelingt es nicht, durch längeres Kochen die Reduktion weiter zu treiben. Salzsäure und Zinkstaub wirken in derselben Weise, nur viel langsamer. Zur Reinigung der Säure wird die alkalische Flüssigkeit neutralisiert, von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert, angesäuert und die abgeschiedene Säure aus heißem Wasser umkristallisiert.

Die Tetrahydroterephtalsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich,

löst sich in 120 Tln. kochendem und scheidet sich beim Abkühlen in baumförmig angeordneten, kleinen Prismen fast vollständig ab. Sie ist dadurch leicht von der in kochendem Wasser nur spurenweise löslichen Terephtalsäure zu unterscheiden. Beim Erhitzen schmilzt sie über 300° und sublimiert.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	56,47	56,2	56,3 Proz.
H_{10}	10	5,88	5,7	5,9 „
O_4	64	37,64	—	— „

Das Silbersalz ist ein weißer, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich am Licht schwärzt.

Tetrahydroterephtalsäuredimethyläther.

Denselben erhält man entweder durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl oder durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure als ein fenchelartig riechendes Öl, welches bald zu sehr großen, bei 39° schmelzenden Prismen erstarrt. Aus Äther kristallisiert derselbe in zollangen Nadeln. Die ätherische Lösung gibt, mit Natriumalkoholat versetzt, einen rosenroten, sehr vergänglichen Niederschlag, ähnlich wie der Succinylobernsteinsäureäther. Die Lösungen des Äthers fluorescieren blau.

Resultat der Analyse:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	60,6	60,7 Proz.
H_{14}	14	7,0	7,0 „
O_4	64	32,3	— „

Hexahydroterephtalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde die Tetrahydroterephtalsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° sechs Stunden lang auf etwa 240° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit schwefliger Säure entfärbt, die abgeschiedene Säure in Soda gelöst, wieder ausgefällt und aus heißem Wasser umkristallisiert, aus dem sie sich beim Erkalten in kleinen Prismen abscheidet. Die Säure ist auffallenderweise in Wasser weniger löslich als die Tetrahydroterephtalsäure, von der sie sich leicht durch ihre Beständigkeit gegen alkalische Permanganatlösung unterscheiden läßt, da die Tetrahydrosäure durch dieses Reagens schon in der Kälte sofort in Oxalsäure verwandelt wird. Die Hexahydrosäure schmilzt bei etwa 295° und sublimiert.

Der Dimethyläther sieht ebenso aus wie jener der Tetrahydrosäure, schmilzt aber erst bei 58° und fluoresciert nicht in ätherischer oder alkoholischer Lösung.

Die Analyse der Hexahydroterephtalsäure gab folgende Zahlen

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	55,8	55,9 Proz.
H_{12}	12	6,9	6,8 „
O_4	64	37,2	— „

Tetrahydroisophtalsäure.

Die Isophtalsäure läßt sich bedeutend schwerer reduzieren als die Terephtalsäure, auch ist die Ausbeute sehr viel geringer, was wahrscheinlich einer Reduktion der Carboxylgruppen zuzuschreiben ist. Nach zwei- bis dreitägigem Kochen von 2 g der Säure mit Natriumamalgam in der oben beschriebenen Weise ist die Reduktion vollendet. Die Säure kristallisiert aus Wasser in Nadeln und ist in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich. Sie schmilzt bei 199°.

Analyse der Säure:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	56,47	56,3 Proz.
H_{10}	10	5,88	6,0 „
O_4	64	37,64	— „

Das Silbersalz ist ein weißer, amorpher Niederschlag, der bei der Analyse 56,1 Proz. Silber ergab, berechnet 56,2 Proz. Silber.

Der Dimethyläther ist ein Öl, welches nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Dihydrophtalsäure.

Graebe und Born[1]) geben an, daß die Hydrophtalsäure nicht weiter reduzierbar ist und sich beim Behandeln mit Natriumamalgam in der Hitze und in saurer Lösung in eine harzige Masse verwandelt. Ich kann dieses Resultat nur bestätigen, da selbst bei viertägigem Kochen der Hydrophtalsäurelösung mit Natriumamalgam keine Veränderung der Säure zu bemerken war. Die Angabe derselben Autoren[2]), daß man bei der Reduktion der Phtalsäure wegen eintretender Verharzung nicht erhitzen darf, ist dagegen unrichtig, da sich die Phtalsäure am besten nach der oben beschriebenen Methode, durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser, schon in einem Tage quantitativ ohne Auftreten von Nebenprodukten reduzieren läßt.

Einwirkung von Brom auf die reduzierten Benzoldicarbonsäuren.

Dibromhexahydroterephtalsäure. Die Tetrahydroterephtalsäure nimmt in der Kälte langsam Brom auf, wird aber nicht vollständig in das Dibromid verwandelt, was offenbar eine mechanische Ursache hat, da die Bromierung in ätherischer Lösung quantitativ verläuft.

Zur Darstellung dieser Substanz wurden 10 g gefällte und ge-

---

[1]) Lieb. Ann. **142**, 345. — [2]) Lieb. Ann. **142**, 334.

trocknete Tetrahydroterephtalsäure mit 100 g einer etwa 5 proz. ätherischen Bromlösung übergossen und unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Abgießen des Äthers wurde die Operation so oft wiederholt, bis die Säure nahezu gelöst war. Die vereinigten ätherischen Lösungen, deren Gewicht etwa 500 g betrug, wurden mit schwefliger Säure entfärbt und mit Soda ausgezogen. Hieraus fällte dann Salzsäure die Substanz in Form von würfelförmigen Kristallkörnern. Die Säure enthält 1 Mol. Kristallwasser, welches beim Erwärmen wegen gleichzeitiger Zersetzung der Substanz nicht auszutreiben ist.

Analyse von $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$.

	Berechnet		Gefunden		
C_8	96	27,5	27,7	—	Proz.
H_{12}	12	3,4	3,7	—	„
Br_2	160	45,9	45,8	45,6	„

Dibromhexahydroterephtalsäuredimethyläther.

Bringt man Brom in der berechneten Menge mit dem Methyläther der Tetrahydroterephtalsäure zusammen, so vereinigen sich dieselben unter starker Erwärmung sofort. Die Masse erstarrt nach dem Erkalten zu sehr großen Prismen, welche mit schwefliger Säure gewaschen und zur Entfernung geringer Spuren einer öligen Substanz auf einem Tonteller getrocknet wurden. Der Äther schmilzt bei 73° und kristallisiert aus Äther in sehr großen Prismen.

Analyse von $C_{10}H_{14}O_4Br_2$.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	
C_{10}	120	33,5	33,6	—	Proz.
H_{14}	14	3,9	3,9	—	„
Br_2	160	44,6	—	44,2	„

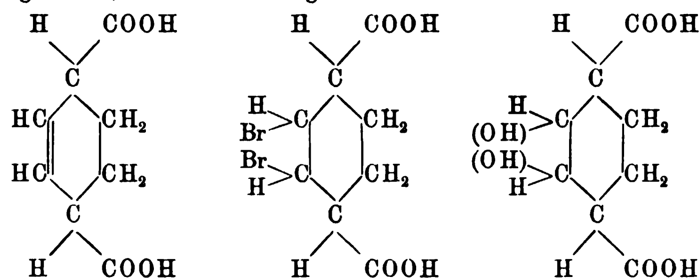
Ebenso wie die Bedingungen, unter welchen sich das Brom mit der Tetrahydroterephtalsäure verbindet, ganz ähnliche sind wie bei der Fumarsäure und der Zimtsäure, so entspricht auch die Festigkeit der Bindung des Broms in der Dibromhexahydroterephtalsäure und ihrem Äther der des Halogens in der Dibrombernsteinsäure, dem Zimtsäuredibromid und ihren Äthern. In Wasser ist die Dibromhexahydroterephtalsäure ungefähr ebenso leicht löslich wie die Tetrahydroterephtalsäure; beim kurzen Kochen damit wird sie nicht zersetzt, beim Erwärmen mit Natronlauge werden dagegen 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung einer Säure, welche der Terephtalsäure sehr ähnlich sieht und bei der Analyse die Zusammensetzung einer Dihydroterephtalsäure zeigte:

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	57,14	56,8	Proz.
H_8	8	4,76	5,0	„
O_4	64	38,21	—	„

Ob dieser Körper eine einheitliche Substanz ist, habe ich noch nicht mit völliger Sicherheit feststellen können, da der Methyläther desselben nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Um die Stellung der Bromatome zu bestimmen, wurde der Äther und die Säure mit weingeistiger Cyankaliumlösung erhitzt. In beiden Fällen wurde Tetrahydroterephtalsäure resp. deren Äther zurückgebildet, nur verläuft die Reaktion bei Anwendung des Äthers bei höherer Temperatur als der des Wasserbades. Bessere Resultate wurden bei der Behandlung der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. Trägt man nämlich dieses in der berechneten Menge, um Bromsilber zu bilden, in die heiße, wässerige Lösung der Dibromhexahydroterephtalsäure ein, so scheidet sich die Gesamtmenge des Broms sofort als Bromsilber aus. Die farblose Flüssigkeit liefert, nach Entfernung des etwa vorhandenen gelösten Silbers mittelst Salzsäure, beim Eindampfen einen Sirup, der von einer geringen Menge ausgeschiedener, schwer löslicher Kristalle abfiltriert wurde. Leider konnte weder die Säure noch ein Salz bisher kristallisiert dargestellt werden. Indessen ist es nach der Entstehung und der leichten Löslichkeit derselben in Wasser sehr wahrscheinlich, daß sie eine Dioxyhexahydroterephtalsäure ist.

Wenn die Kekulésche Formel richtig ist, so müssen die beiden Bromatome und somit auch die beiden Hydroxylgruppen in der Orthostellung stehen, wie man aus folgenden Formeln ersieht:



Um dieses nachzuweisen, würde es genügen, die Dioxysäure in Brenzcatechin oder ein Derivat desselben zu verwandeln. In der Tat wurde durch Behandlung der Säure mit Brom eine Substanz erhalten, deren wässerige Lösung sich mit Eisenchlorid intensiv blau färbte, und die sich als Tetrabrombrenzcatechin erwies.

Wenn diese Versuche bisher auch noch zu keinem Abschluß gelangt sind, so wird doch durch sie bewiesen, daß im Benzol wenigstens eine doppelte Bindung vorhanden ist.

Dibromtetrahydrophtalsäure.

Graebe und Born[1]) geben an, daß beim Eintropfen von Brom in eine wässerige Lösung von Hydrophtalsäure die Farbe des Broms

[1]) A. a. O., S. 342.

verschwindet. Sie beobachteten ferner, daß beim Erwärmen der Flüssigkeit Kohlensäure entweicht unter Bildung von Benzoesäure und Phtalsäure.

Trockene Hydrophtalsäure verbindet sich, wie ich beobachtet habe, sehr leicht mit 2 At. Brom unter Bildung der Dibromtetrahydrophtalsäure. Zur Darstellung derselben läßt man auf die Säure, welche in Portionen von $^1/_2$ g auf Uhrgläsern verteilt ist, etwa 12 Stunden Bromdampf einwirken. Das zerflossene Produkt wurde nach dem Abdunsten des Broms in Soda gelöst, die Lösung nach dem Filtrieren angesäuert, wobei sich die neue Säure in Form von Öltropfen abscheidet. Nach dem Extrahieren mit Äther und Verdunsten desselben erhält man die Substanz als farblosen Sirup, der im Vakuum zum größten Teil zu gut ausgebildeten Rhomboedern erstarrt.

Die Analyse der halbfesten Substanz gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C_8	96	29,2	29,2	—	Proz.
H_8	8	2,4	2,7	—	"
O_4	64	19,5	—	—	"
Br_2	160	48,9	—	48,8	"

Die Untersuchung dieser Substanz ist noch im Gange; ebenso die der Dibromhexahydroisophtalsäure.

Die weitere Fortsetzung dieser Untersuchung wird hoffentlich die in dem theoretischen Teil angeregten Fragen zu einer endgültigen Entscheidung bringen.

Schließlich sage ich Herrn Dr. Homolka für die mir bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

---

186. Polymerisation der Propargylsäure.

(München; Ber. 19, 2185 [1886].)

Setzt man Propargylsäure bei Luftabschluß der Wirkung des Sonnenlichtes aus, so scheidet die sich gelb färbende Flüssigkeit nach einigen Wochen prismatische Kristalle aus, welche über 300° schmelzen und dabei sublimieren, übrigens in Wasser schwer löslich sind. Bei der geringen Menge der erhaltenen Substanz, welche bei Anwendung von 5 g Propargylsäure noch nicht zu einer Analyse ausreichte, wäre es nicht wohl möglich gewesen, die Natur dieses Körpers mit Sicherheit festzustellen, wenn nicht der Zufall hilfreich gewesen wäre.

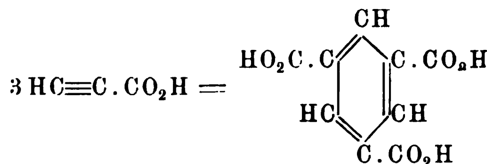
Die Mutterlaugen von der Darstellung der Propargylsäure aus saurem, acetylendicarbonsaurem Kali — herstammend von der Verarbeitung von 3 kg Äpfelsäure — waren neun Monate dem Tageslichte, zum Teil dem direkten Sonnenlichte, ausgesetzt gewesen. Bei der Extraktion mit Äther resultierte ein Gemenge von Propargylsäure-

Acetylendicarbonsäure und einer in Wasser sehr schwer löslichen Säure, welche aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert wurde. Diese Säure, deren Quantität im ganzen 0,8 g betrug, erwies sich als identisch mit der obigen und zeigte alle Eigenschaften der Trimesinsäure: sie schmolz über 300° und sublimierte zum Teil schon vorher. Das als weißer, unlöslicher Niederschlag erhaltene Silbersalz wurde analysiert und gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	20,3	20,2	—	Proz.
H	0,5	0,5	—	„
O	18,0	—	—	„
Ag	61,0	—	61,1	„

Der Triäthyläther, aus dem Silbersalze mit Jodäthyl dargestellt, zeigte den Schmelzpunkt 132° und alle von Fittig und Furtenbach (Lieb. Ann. **147**, 301) von dem Trimesinsäureäthyläther angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 129°).

Diese Polymerisation der Propargylsäure entspricht vollständig der Bildung von Benzol aus Acetylen und der von Tribrombenzol aus Bromacetylen [1]:



187. Über den Schmelzpunkt des Phloroglucins.

(München; Ber. **19**, 2186 [1886].)

In der Mitteilung „Über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins" habe ich angegeben [2], daß das aus Malonsäureäther synthetisch dargestellte Phloroglucin bei 217° schmilzt, während Barth und Schreder [3] den Schmelzpunkt 206° und Tiemann und Will [4] 209° gefunden haben. Bei der völligen Übereinstimmung in den sonstigen Eigenschaften schien es mir wahrscheinlich, daß die Differenz in den beobachteten Temperaturen nur durch die Art der Ausführung der Schmelzpunktbestimmung bedingt ist, was sich auch vollkommen bestätigt hat.

Ganz reines, aus Maclurin von Herrn Dr. Herzig dargestelltes Phloroglucin, welches ich der Güte meines Freundes Prof. Lieben verdanke, zeigte beim raschen Erhitzen den Schmelzpunkt 218°, in Übereinstimmung mit dem synthetischen Körper, während beim langsamen

[1]) Ssabanejew, Ber. **18**, Ref. 374. — [2]) Ber. **18**, 3458. — [3]) Ber. **12**, 419. — [4]) Ber. **14**, 954.

Erhitzen der Schmelzpunkt auf 209° und sogar noch tiefer, bis auf 200° fällt, wenn man die Temperatur sehr langsam steigen läßt. Wahrscheinlich ist dieser Umstand einer beginnenden Zersetzung des Phloroglucins zuzuschreiben, da dieses bekanntlich nach Piccard[1]) beim Schmelzen in anhydridartige Verbindungen übergeht.

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden in der gewöhnlichen Weise in einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Rundkölbchen ausgeführt, welches durch fortwährendes, kreisförmiges Bewegen der Flamme schnell, aber so gleichmäßig erhitzt wurde, daß in der Schwefelsäure keine Strömung zu bemerken war.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das gewöhnliche Phloroglucin bei derselben Temperatur schmilzt wie das synthetische, und zwar zwischen 217 und 219°. Da nun, nach einer vergleichenden Prüfung, auch die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid bei beiden in gleicher Weise auftritt[2]), so ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß sie wirklich identisch sind.

Schließlich mag noch bemerkt werden, daß der Entdecker des Phloroglucins, Hlasiwetz, ebenfalls den Schmelzpunkt bei etwa 220° gefunden hat[3]).

---

190. Über die Konstitution des Benzols.

Erste Abhandlung.

(München; Lieb. Ann. 245, 103 [1888].)

Die theoretischen Spekulationen über die Natur des Kohlenstoffatoms, welche ich bei Gelegenheit des Studiums der Acetylenverbindungen veröffentlicht habe[4]), erfordern zu ihrer Weiterführung vor allem die Feststellung der Konstitution des Benzols, weil dieser Kohlenwasserstoff wegen seiner großen Beständigkeit, seiner leichten Bildung aus dem Acetylen und seiner nahen Beziehung zu den aus Methylengruppen gebildeten Ringen einen der wichtigsten Plätze unter den Verbindungen des Kohlenstoffs einnimmt. Diese Erwägung hat mich veranlaßt, die noch nicht abgeschlossene Untersuchung über die Acetylenverbindungen zunächst liegen zu lassen und dafür die Erforschung der Konstitution des Benzols zu verfolgen.

Die Fortschritte, welche die Lehre vom Benzol seit der Aufstellung der Kekuléschen Theorie gemacht hat, beschränken sich im wesentlichen auf eine Fortsetzung der von diesem Forscher begonnenen Diskussion der Stellungsfragen. Trotz zahlloser Untersuchungen hat diese Methode zu keinem bestimmten Resultate geführt; sie läßt, wie bekannt

---

[1]) Ber. 7, 891. — [2]) Ber. 19, 159. — [3]) Lieb. Ann. 96, 120. — [4]) Ber. 18, 674, 2269.

die Auswahl zwischen einer Reihe ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln. Noch weniger hat die von Kekulé und anderen Chemikern ausgeführte Untersuchung von Sprengungsstücken des Benzols, wie z. B. der Carboxytartronsäure, zur Lösung des Problems beigetragen, da die Konstitution dieser Produkte mit allen möglichen Formeln des Benzols in Einklang zu bringen ist.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich denn auch, daß diese Methoden der Natur der Sache nach nicht zu einer erschöpfenden Kenntnis der Konstitution des Benzols führen können. Wenn wir auch wissen, daß die sechs Wasserstoffatome vollständig symmetrisch gruppiert sind, und wenn auch verschiedenartige Spaltungsprodukte uns Aufschluß über den Zusammenhang der Kohlenstoffatome geben, so bleibt doch die räumliche Anordnung der Atome, sowie die Natur der im Benzol waltenden chemischen Anziehungskräfte völlig im Dunkeln. Will man, soweit es der Zustand unserer Kenntnisse gestattet, dieses Problem lösen, so muß man von den am besten gekannten Verbindungen — den gesättigten Gliedern der Fettreihe — ausgehen und Schritt für Schritt ihre Umwandlung in Verbindungen des Benzols verfolgen, oder umgekehrt alle Zwischenprodukte auf das Genaueste studieren, welche den Übergang vom Benzol zu den Fettkörpern vermitteln.

Von diesem Gedanken geleitet, habe ich zum Ausgangspunkt der Untersuchung den Succinylobernsteinsäureäther gewählt, von dem Herrmann gezeigt hat, daß er in Derivate des Benzols übergeführt werden kann. Es gelang mir der Nachweis, daß der von Herrmann entdeckte, um zwei Wasserstoffatome ärmere Chinondihydrodicarbonsäureäther mit dem Dioxyterephtalsäureäther identisch und in Terephtalsäure überführbar ist und somit die Vervollständigung der von der Bernsteinsäure zum Benzol führenden Kette: Bernsteinsäureäther, Succinylobernsteinsäureäther, Dioxyterephtalsäure, Terephtalsäure.

Aus dem Studium der Beziehungen zwischen diesen vier Körpern ergab sich das wichtige Resultat, daß das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist und daß bei dem Übergang von diesem Kohlenwasserstoff zum Benzol die Stellung der die Wasserstoffatome vertretenden Gruppen unverändert bleibt; einem tieferen Eindringen in die Natur der Zwischenprodukte stand indes das Vorhandensein von Sauerstoffatomen entgegen, welches nicht nur die Zahl der Zwischenglieder verringert, sondern auch ihr Studium erschwert.

Es erschien daher aussichtsvoller, den umgekehrten Weg einzuschlagen und durch Reduktion der Terephtalsäure Hydrosäuren darzustellen, deren einfacherer Bau dem Verständnis weniger Schwierigkeiten zu bereiten versprach. Diese Erwartung hat mich nicht getäuscht. Man wird in dieser ersten Abhandlung eine Menge von Tatsachen finden, welche ein genaueres Verständnis der Gruppierung der Atome im Benzol anbahnen, aber zugleich auch zeigen, wie viel auf diesem Gebiete noch zu tun übrig bleibt.

Der erste Teil dieser Untersuchung — die Überführung des Succinylobernsteinsäureäthers in Terephtalsäure — ist mit den dadurch hervorgerufenen Hilfsarbeiten und theoretischen Betrachtungen [1]) schon ausführlich veröffentlicht worden, ich kann mich daher an dieser Stelle auf eine kurze Zusammenfassung der wesentlichsten damals gewonnenen theoretischen Resultate beschränken. Dagegen wird die Bearbeitung der Reduktionsprodukte der Terephtalsäure, über die a. a. O. nur vorläufig berichtet worden [2]), den Hauptinhalt dieser Abhandlung bilden.

I. Die Konstitution des Hydrobenzols und seine Beziehungen zum Benzol.

Der schon in mehreren Fällen geführte Nachweis, daß das Benzol im freien Zustande und in Verbindungen unter Aufnahme von 6 At. Wasserstoff in eine gesättigte Verbindung übergeht, läßt zwar erkennen, daß in dem Hexahydrobenzol ein ringförmiger Schluß der Kohlenstoffatome vorhanden sein muß, beweist aber nicht, daß dieser Ring aus 6 At. Kohlenstoff besteht. In der Tat genügen folgende neun Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_6H_{12} der Bedingung, gesättigt zu sein:

1. Trimethyl-trimethylen,
2. Äthylmethyl-trimethylen,
3. Propyl-trimethylen,
4. Isopropyl-trimethylen,
5. 1, 2-Dimethyl-tetramethylen,
6. 1, 3-Dimethyl-tetramethylen,
7. Äthyl-tetramethylen,
8. Methyl-pentamethylen,
9. Hexamethylen.

Das vorliegende Problem zerfällt daher in zwei Fragen:

1. Liefert das Benzol in allen seinen Verbindungen immer dasselbe Hexahydrobenzol?
2. Mit welchem dieser neun Kohlenwasserstoffe ist das Hexahydrobenzol identisch, wenn die erste Frage bejaht ist?

Zur Beantwortung derselben habe ich einen doppelten Weg eingeschlagen, indem ich zunächst den Nachweis geführt habe, daß in zwei Fällen aus Derivaten des Hexamethylens Derivate des Benzols gebildet werden.

Erster Fall. Bei der Synthese des Succinylobernsteinsäureäthers aus Bernsteinsäureäther wird ein Ring gebildet, der unzweifelhaft aus

[1]) Über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins, Ber. 18, 3454; über das Trioxim des Phloroglucins, Ber. 19, 159; über den Succinylobernsteinsäureäther, Ber. 19, 428; über die Konstitution des Benzols (theoretische Schlußfolgerungen aus den obigen drei Arbeiten enthaltend), Ber. 19, 1797 bis 1803. — [2]) Ber. 19, 1803 bis 1810.

6 At. Kohlenstoff besteht und daher als ein Derivat des Hexamethylens anzusehen ist. Dieser Succinylobernsteinsäureäther ist von Herrmann in den Chinondihydrodicarbonsäureäther übergeführt worden, von dem ich durch Überführung in den Terephtalsäureäther bewiesen habe, daß er ein Dioxyterephtalsäureäther ist.

Zweiter Fall. Aus dem Natriummalonsäureäther entsteht beim Erhitzen Phloroglucintricarbonsäureäther. Die Kondensation des Malonsäureäthers kann nur durch Bildung eines aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Ringes erfolgen; auch hier geht also ein Derivat des Hexamethylens in ein solches des Benzols über. Eine weitere Bestätigung brachte dann die Verbindung des Phloroglucins mit dem Hydroxylamin, welche als ein Tri-iso-nitroso-hexamethylen anzusehen ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß aus dem Hexamethylen Benzol gebildet werden kann, aber nicht, daß das Benzol bei der Reduktion immer in Hexamethylen übergehen muß.

Um diesen letzteren Satz zu beweisen, schlug ich folgenden Gedankengang ein:

Durch das Studium der Substitutionsprodukte des Benzols ist man zu der Überzeugung gekommen, daß höchstens vier Formeln den dabei gemachten Erfahrungen Rechnung tragen, nämlich die Formeln von Kekulé, Claus, Dewar und die von Ladenburg verteidigte sogenannte Prismenformel. Da nun von diesen nur die Prismenformel zu anderen Hexahydrobenzolen als zu dem Hexamethylen führt, so reicht der Nachweis von der Unrichtigkeit der Prismenformel aus, um darzutun, daß durch Reduktion des Benzols stets Hexamethylen gebildet wird.

Die Unrichtigkeit der Prismenformel wurde folgendermaßen bewiesen:

Es ist durch die Überführung des Succinylobernsteinsäureäthers in Dioxyterephtalsäureäther gezeigt worden, daß das Hexamethylen in Benzol übergeführt werden kann. Versucht man nun, aus der Prismaformel durch Sprengung der Kanten Hexamethylen darzustellen, so ergibt sich, daß dies zwar gelingt, daß die Stellung der mit den Prismaecken verbundenen Wasserstoffatome aber nicht mehr der Stellung derselben im Hexamethylen entspricht, indem von den drei Parastellungen im Prisma die eine -para- bleibt, während die beiden anderen in -ortho- übergehen, wenn man diese Bezeichnungen auf gegenüberstehende und benachbarte Kohlenstoffatome im Hexamethylen überträgt.

Da es sich nun bei einer Vergleichung der Formeln des Succinylobernsteinsäureäthers und des Dioxyterephtalsäureäthers herausstellt, daß eine Hexamethylenverbindung, welche zwei Parastellungen enthält — die eine zwischen zwei Carboxylen, die andere zwischen zwei Sauerstoffatomen — in ein Benzolderivat mit denselben zwei Parastellungen übergeht, so ist damit der Beweis der Unrichtigkeit der

Prismenformel dargetan, wenn man nicht mit Ladenburg[1]) ein Hin- und Herspringen der Substituenten von einem Kohlenstoffatom zum anderen annehmen will, was meiner Meinung nach eine Willkürlichkeit ist.

Da somit also die Unzulässigkeit der Prismenformel bewiesen ist, fällt die Möglichkeit der Bildung eines Hexahydrobenzols von anderer Konstitution als der des Hexamethylens fort, was zu beweisen war.

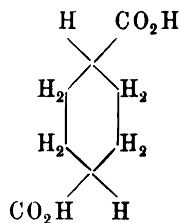
II. Die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure.

Theoretischer Teil.

Die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure — die Di-, Tetra- und Hexahydroterephtalsäure — besitzen nicht mehr den Charakter von Benzolderivaten, sondern müssen trotz der ringförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome ihrer chemischen Natur nach zu den Körpern der Fettreihe gezählt werden, indem die Di- und die Tetrahydrosäure den ungesättigten, die Hexahydrosäure den gesättigten Säuren an die Seite zu stellen ist. Da man nun die Konstitution der ungesättigten Säure von der der entsprechenden gesättigten abzuleiten pflegt, wird es auch sachgemäß erscheinen, die Betrachtung der Hexahydroterephtalsäure an die Spitze dieses theoretischen Kapitels zu stellen.

Hexahydroterephtalsäure.

Die Terephtalsäure kann durch Natriumamalgam successive in die Di-, Tetra- und Hexahydrosäure verwandelt werden. Die Leichtigkeit der Aufnahme von Wasserstoff nimmt aber in derselben Reihenfolge ab, so daß in der Kälte 2, in der Wärme 4 und nur sehr schwer 6 At. Wasserstoff addiert werden. Die Hexahydrosäure, welche besser durch Reduktion des Hydrobromids der Tetrahydrosäure dargestellt wird, verhält sich wie eine gesättigte Säure und hat die Konstitution:



Die Säure tritt in zwei geometrisch isomeren Formen auf, welche sich ineinander überführen lassen. Da dieselben sich chemisch ganz gleich verhalten, kann man die Beziehungen der Hexahydroterephta-

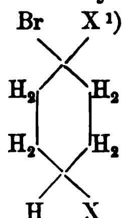
[1]) Ber. 20, 62.

säure zur Terephtalsäure ohne Rücksicht auf die geometrische Isomerie verfolgen, was in diesem Abschnitt des leichteren Verständnisses wegen geschehen soll.

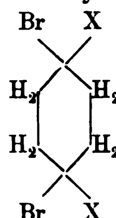
Nach den allgemeinen Auseinandersetzungen im ersten Abschnitt ist die Hexahydroterephtalsäure ihrer Entstehung aus dem Bernsteinsäureäther nach die Hexamethylenparadicarbonsäure. Hiermit stimmt ihr Verhalten völlig überein. In der Kälte wird sie von Permanganat nicht angegriffen. Brom wirkt erst in der Wärme und dann substituierend ein. Die entstandenen Substitutionsprodukte verhalten sich ebenfalls wie gesättigte Säuren, indem sie nicht von Permanganat in der Kälte verändert werden, woraus folgt, daß wirklich eine einfache Substitution und nicht eine Sprengung des Ringes stattgefunden hat.

In bezug auf die Stellung der Bromatome in diesen substituierten Säuren kann nach den bei den fetten Säuren gemachten Erfahrungen kein Zweifel sein, daß sie in der α-Stellung stehen:

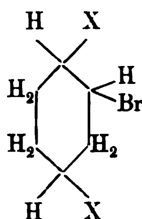
Monobromhexahydrosäure



Dibromhexahydrosäure



Die durch Addition von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure entstehende Monobromhexahydrosäure ist stellungsisomer mit der durch Substitution gewonnenen, da sie bei der Behandlung mit Brom eine durchaus verschiedene Dibromhexahydrosäure liefert. Diesem Hydrobromid kommt daher die Formel zu:

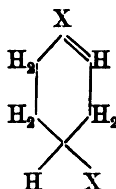


da es nur zwei stellungsisomere Monobromsäuren geben kann.

Bei der Behandlung der eben besprochenen beiden Monobromsäuren mit alkoholischem Kali entsteht ein und dieselbe Tetrahydrosäure, welche ebenfalls mit der durch direkte Reduktion der Terephtalsäure erhaltenen identisch ist. Wenn die Hexahydroterephtalsäure eine gewöhnliche fette

[1]) X — COOH.

Säure wäre, würde man hiernach keinen Augenblick zweifeln, daß der Tetrahydrosäure die Formel:

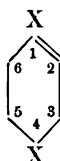


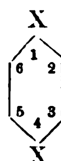
zukommt. In dem vorliegenden Falle wird es indes nötig sein, diesen Punkt in ausführlicherer Weise zu diskutieren, um alle durch die ringförmige Struktur der Tetrahydrosäure bedingten Zweifel an der Richtigkeit der Formel beseitigen zu können.

Da im folgenden vielfach von Derivaten der Hexahydrosäure mit doppelten Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen die Rede sein wird, möchte ich hier einen Vorschlag für die Nomenklatur solcher Gebilde einschalten.

Zur Nomenklatur der Verbindungen mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome und doppelten Bindungen.

Betrachtet man die Formeln der beiden möglichen stellungsisomeren Tetrahydroterephtalsäuren:



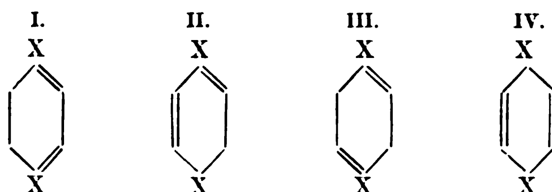


so erhält man einen einfachen Ausdruck für die Isomerie, wenn man sich, von dem Kohlenstoffatom 1 ausgehend, in dem Sinne der Numerierung in dem Ringe herumbewegt und die doppelte Bindung mit derjenigen Zahl bezeichnet, von der sie ausgeht, also in dem ersten Falle mit 1, in dem zweiten mit 2.

Drückt man ferner die doppelte Bindung mit dem großen griechischen Delta, Δ, aus, so erhält man für die beiden Tetrahydrosäuren folgende Bezeichnungen:

Δ^1 Tetrahydrosäure,
Δ^2 Tetrahydrosäure,

welche so zu lesen wären: eine Tetrahydrosäure, in der die doppelte Bindung zwischen dem ersten und zweiten, oder zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom befindlich ist. Die Namen der vier stellungsisomeren Dihydrosäuren ergeben sich hiernach von selbst.



I. $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure
II. $\Delta^{1,5}$ „
III. $\Delta^{1,4}$ „
IV. $\Delta^{2,5}$ „

Tetrahydroterephtalsäure.

Satz I. Die durch direkte Reduktion der Terephtalsäure entstehende Tetrahydrosäure enthält eine doppelte Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen.

Man hat bisher sowohl im Benzol als auch in anderen Körpern mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome mehrfach die Existenz von Parabindungen angenommen. Ich habe daher diese Frage auf das Sorgfältigste untersucht und bin durch eine ganze Reihe sich gegenseitig unterstützender Beweise in den Stand gesetzt, zu behaupten, daß die Tetrahydrosäure keine Parabindung, sondern eine doppelte Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthält.

Erster Beweis. Die Tetrahydrosäure geht durch Addition von zwei Bromatomen in eine gesättigte Säure über, welche von Permanganat in der Kälte nicht angegriffen wird und daher als eine zweifach gebromte Hexahydrosäure zu betrachten ist. Zweifach gebromte Hexahydrosäuren sind nun, abgesehen von geometrisch isomeren, noch zwei bekannt, nämlich das direkte Substitutionsprodukt, welches die beiden Bromatome in der $\alpha\alpha'$ und demgemäß in der Parastellung enthält und ferner das Dihydrobromid der Dihydrosäure von unbekannter Stellung der Bromatome.

Behandelt man nun die $\alpha\alpha'$-Dibromsäure mit Eisessig und Zinkstaub, so wird das Brom nicht einfach eliminiert, sondern durch Wasserstoff ersetzt, woraus hervorgeht, daß keine Neigung zur Bildung einer Parabindung besteht. Dasselbe findet bei dem Dihydrobromid der Dihydrosäure statt.

Reduziert man dagegen unter denselben Bedingungen das Bromadditionsprodukt der Tetrahydrosäure, so tritt keine Wasserstoffzufuhr ein, sondern das Brom wird einfach unter Rückbildung der Tetrahydrosäure abgespalten. Hieraus geht zunächst hervor, daß die beiden Bromatome nicht in der Parastellung zueinander stehen.

Vergleicht man hiermit ferner das Verhalten der zweifach gebromten gesättigten Fettsäuren, so stellt sich heraus, daß nur die durch Addition von Brom entstehenden und das Brom an benachbarten Kohlen-

stoffatomen enthaltenden Säuren bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln die ungesättigte Säure regenerieren, während die anderen die gesättigte Fettsäure liefern. Die beiden Bromatome befinden sich daher auch in dem Dibromid der Tetrahydrosäure an benachbarten Kohlenstoffatomen und letztere enthält eine doppelte Bindung zwischen zwei solchen Atomen.

Zweiter Beweis. Das Hydrobromid der Tetrahydrosäure enthält das Brom in der β-Stellung, da bei der direkten Bromierung der Hexahydrosäuren zwei davon verschiedene, geometrisch isomere α-Bromsäuren entstehen und eine dritte α-Bromsäure nicht denkbar ist. Es entspricht dies übrigens auch dem Verhalten der ungesättigten Fettsäuren, indem Acrylsäure durch Jodwasserstoff in die β-Jodpropionsäure übergeführt wird.

Behandelt man nun diese β-Bromhexahydrosäure mit Brom, so können, vorausgesetzt, daß das Brom auch bei der Substitution der gebromten Säure in die α-Stellung tritt, nur zwei stellungsisomere Dibromsäuren entstehen:



von denen die eine die beiden Bromatome in der Ortho-, die andere in der Metastellung enthält. Die so gewonnene Dibromsäure regeneriert nun bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub Tetrahydrosäure, deren Identität mit der gewöhnlichen durch die Kristallform des Baryumsalzes nachgewiesen worden ist, was vollständig mit der Formel 1 übereinstimmt.

Um diesen Beweis ganz streng zu machen, wäre es nötig, bei einer Metadibromhexahydrosäure zu zeigen, daß durch Reduktion derselben die Hexahydrosäure gebildet wird. Hierzu bin ich nun zwar nicht imstande, da es von dem Dihydrodibromid zweifelhaft ist, ob die Bromatome in der Meta- oder Parastellung stehen, indessen dürfte der streng geführte Nachweis der Unmöglichkeit der Parabindung bei der Unwahrscheinlichkeit der Metabindung als vollständig ausreichend zur Begründung des aufgestellten Satzes angesehen werden.

Dritter Beweis. In der vorläufigen Mitteilung über die Hydroterephthalsäuren[1] [illegible] kurz angegeben, daß die durch Behandlung des [illegible] der Tetrahydrosäure mit [illegible] erhaltene Oxysäure [illegible] liefert. In exper-

[1] [illegible] 19 [illegible]

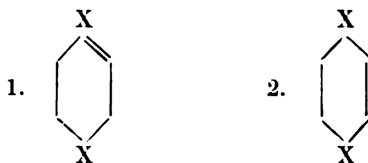
mentellen Teil dieser Arbeit finden sich die näheren Daten, welche dies völlig außer Zweifel stellen. Da nun im ersten Abschnitt bewiesen worden ist, daß die Stellung der Substituenten bei dem Übergang vom Hexahydrobenzol zum Benzol keine Änderung erfährt, so geht hieraus hervor, daß die Bromatome in dem Dibromid in der Orthostellung stehen, wenn man annimmt, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Dioxysäure keine Umlagerung des Sauerstoffs stattfindet. Da derartige Umlagerungen bei der Kalischmelze vorkommen, habe ich einen zweiten Versuch angestellt, um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen.

Die durch Substitution erhaltene Dibromhexahydrosäure enthält die beiden Bromatome in der Parastellung und muß also durch Behandlung mit Silberoxyd in eine Dicarbonsäure des reduzierten Hydrochinons übergeführt werden, welche beim Erhitzen mit Brom Tetrabromhydrochinon oder Bromanil liefern sollte. Der Vorgang verläuft nun nicht in dieser Weise, indem Bromanil höchstens spurenweise gebildet wird. Dagegen findet sich in dem Reaktionsprodukt auch nur sehr wenig Tetrabrombrenzcatechin vor, wie die nur schwache Blaufärbung mit Eisenchlorid anzeigt.

Wenn dieser Versuch auch lehrt, daß die beschriebene Methode zur Bestimmung der Stellung von Hydroxylgruppen nicht allgemein anwendbar ist, so geht doch andererseits daraus hervor, daß die sehr reichliche Bildung von Tetrabrombrenzcatechin aus der dem Dibromid der Tetrahydrosäure entsprechenden Oxysäure mit als ein Argument für die Orthostellung der Bromatome in dem Dibromid angeführt werden darf.

Satz II. Die durch direkte Reduktion der Terephtalsäure entstehende Tetrahydrosäure enthält die doppelte Bindung zwischen einem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatom und einem benachbarten.

Es gibt nur zwei stellungsisomere Tetrahydrosäuren mit doppelten Bindungen, nämlich:



Da nun die durch Substitution erhaltene α-Monobromsäure bei der Behandlung mit Alkalien eine Tetrahydrosäure liefert, welche mit der durch Reduktion der Terephtalsäure gewonnenen identisch ist, so muß die doppelte Bindung in der durch Formel 1 angedeuteten Stellung befindlich sein, und es kommt demnach der Tetrahydrosäure die Bezeichnung

„Δ^1Tetrahydrosäure“ zu.

Zum Schlusse möchte ich die Bedingungen zusammenstellen, unter denen dieselbe Tetrahydrosäure Δ^1 entsteht:

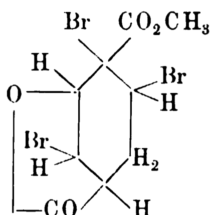
1. Durch Reduktion der Terephtalsäure.
2. Durch Reduktion des Dibromids der Tetrahydrosäure.
3. Durch Reduktion des gebromten Hydrobromids der Tetrahydrosäure.
4. Durch Bromwasserstoffabspaltung aus der α-Monobromhexahydrosäure.
5. Durch Bromwasserstoffabspaltung aus der β-Monobromhexahydrosäure.

Dihydroterephtalsäure.

Nachdem so die Konstitution der Tetrahydrosäure ermittelt ist, fällt es nicht schwer, auch die der Dihydrosäure zu bestimmen. Das Dibromid der Tetrahydrosäure liefert beim Kochen mit wässeriger Natronlauge eine Dihydrosäure, welche mit der durch Reduktion gewonnenen identisch ist. Kann man nun nachweisen, daß diese Dihydrosäure zwei doppelte Bindungen enthält, so ergibt sich ihre Konstitution von selbst.

Die Dihydrosäure addiert 2 Mol. Bromwasserstoff und liefert so eine gesättigte Säure, welche, mit Alkalien behandelt, wieder dieselbe Dihydrosäure regeneriert. Sie addiert ferner 1 Mol. Brom. Dieses Dibromid wird einerseits durch Eisessig und Zinkstaub zu Dihydrosäure zurückgeführt, andererseits verhält es sich aber wie eine ungesättigte Säure: es addiert noch einmal Brom, auch wird es durch Permanganat zerstört.

Bei der Addition von Brom zu dem Dibromid sollte man eigentlich die Bildung eines Tetrabromids erwarten. Anstatt dessen erhält man aber bei der Einwirkung von Brom auf den Äther einen Lactonäther von folgender Konstitution:

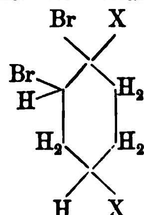


Dieser Lactonäther liefert, mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, die Äthersäure der Dihydrosäure, woraus hervorgeht, daß er einem Tetrabromid den Ursprung verdankt, welches zwei Paare an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlicher Bromatome enthält.

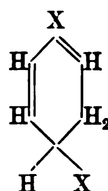
Da nun das Dibromid der Tetrahydrosäure beim Kochen mit wässeriger Natronlauge dieselbe Dihydrosäure liefert, welche durch

Reduktion der Terephtalsäure entsteht, so ergibt sich daraus folgende Formel für dieselbe:

Dibromid der Tetrahydrosäure



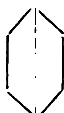
$\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure



Man könnte gegen die Richtigkeit dieser Beweisführung einwenden, daß die Bromwasserstoffabspaltung zwischen Br (1) und H (2), sowie die zwischen Br (6) und H (5) auch folgende Konfiguration zur Folge haben könnte:



Dagegen ist aber zu bemerken, daß, wie oben erwähnt, die Bildung von Parabindungen nicht beobachtet worden ist. Kämen dieselben bei diesen Reaktionen vor, so müßte z. B. die (1) Bromhexahydrosäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, oder die (1, 4)-Dibromhexahydrosäure bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub eine Tetrahydrosäure von der Konstitution:



liefern, was tatsächlich nicht der Fall ist, da erstere gewöhnliche Tetrahydrosäure, letztere Hexahydrosäure unter den genannten Bedingungen gibt.

Hieraus folgt Satz III: Durch direkte Reduktion der Terephtalsäure ensteht die $\Delta^{1,5}$-Dihydroterepthalsäure.

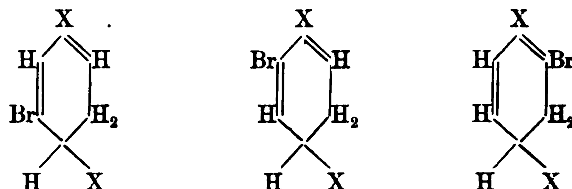
Die Konstitution der Terephtalsäure.

Alkalien verwandeln das Dibromid der Tetrahydrosäure in Dihydrosäure, das Dibromid der Dihydrosäure in Terephtalsäure. In beiden Fällen werden 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten, der Mechanismus der Reaktion ist indessen ein ganz anderer. Denn während die Bildung der Dihydrosäure aus dem Dibromid der Tetrahydrosäure in ganz befriedigender Weise durch die Entstehung zweier doppelten Bindungen erklärt werden kann, so gilt dies nicht für die Bildung der Terephtalsäure aus dem Dibromid der Dihydrosäure.

Das Dibromid der Dihydrosäure kann nach den obigen Auseinandersetzungen eine von den folgenden beiden Formeln besitzen:



Durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen leiten sich daraus folgende Formeln ab:



welche alle drei das Bromatom mit einem tertiär mit Kohlenstoff verbundenen Kohlenstoffatom enthalten, so daß die Bildung der Terephtalsäure durch einfache Bromwasserstoffabspaltung aus denselben zu einer Unmöglichkeit wird. Die außerordentlich leichte Bildung der Terephtalsäure läßt es ferner ganz undenkbar erscheinen, daß die erste Phase der Reaktion durch eine dieser Formeln ausgedrückt wird, da dieselben eine jedenfalls sehr beständige Substanz repräsentieren und es auf keine Weise gelang, ein derartiges Zwischenprodukt zu erhalten. Hieraus folgt, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffs bei dieser Reaktion von vornherein einen anderen Verlauf nimmt und daß die beiden Bromatome die beiden entweder in der ortho-para- oder meta-meta-Stellung befindlichen Wasserstoffatome gleichzeitig wegnehmen.

Wollte man nun hieraus den Schluß ziehen, daß die Terephtalsäure entweder eine Para- oder zwei Meta-Bindungen enthielte, so würde man sich in die größten Widersprüche verwickeln, und ebensowenig gelingt es, diese Tatsache mit der Kekuléschen Theorie in Einklang zu bringen.

Aus diesem Grunde glaube ich, daß die Terephtalsäure eine Konstitution besitzt, welche durch keine der bisherigen Theorien erklärt wird.

Zu demselben Schlusse gelangt man durch die Vergleichung der Festigkeitsverhältnisse bei der Terephtalsäure einerseits und der Di- und Tetrahydrosäure andererseits.

Die Di- und die Tetrahydrosäure tragen durchaus den Charakter ungesättigter fetter Säuren an sich, die Terephtalsäure ist dagegen in

höchsten Grade beständig. Verschwunden ist die Aufnahmefähigkeit für Halogene, verschwunden ist die leichte Oxydierbarkeit, welche doch durch den Hinzutritt einer dritten doppelten Bindung verstärkt werden müßte, da die Dihydrosäure merklich schneller von Permanganat angegriffen wird als die Tetrahydrosäure.

Hieraus folgt, daß die Terephtalsäure keine doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinne enthalten kann, und es fallen damit die Formeln von Kekulé und Dewar, sowie auch die Oscillationsformel von Kekulé fort, da letztere ein Gebilde repräsentiert, welches gewiß noch leichter von Permanganat angegriffen werden müßte als das durch die ältere Formel dargestellte.

Die Clausche Diagonalformel bedarf dagegen einer eingehenderen Besprechung, weil sie dem eigentümlichen Verhalten des Benzols besser Rechnung trägt als die oben genannten. Nach dieser Formel sind die sechs Kohlenstoffatome symmetrisch gruppiert und bilden daher ein reguläres Sechseck in der Ebene, oder ein reguläres Oktaeder, obgleich Claus in dem mir unerklärlichen Irrtum befangen ist, daß seine Formel keine räumliche Bedeutung habe, als ob man von Symmetrie sprechen könne, ohne damit räumliche Vorstellungen zu verbinden. Die Atome sind nach der Clausschen Formel sämtlich durch einfache Bindungen miteinander verbunden, und zwar, wenn man die ebene Formel zugrunde legt, erstens in den Seiten des Sechsecks und zweitens in den Diagonalen. Die zweite Bindung muß schwächer sein, da die gegenüberstehenden Atome doppelt so weit voneinander entfernt sind als die benachbarten. Macht man nun die Annahme, daß diese diagonale Bindung in bezug auf ihre Festigkeit in der Mitte zwischen der doppelten und der gewöhnlichen einfachen Bindung steht, so erhält man eine vollständig befriedigende Erklärung des Verhaltens der Terephtalsäure. Die diagonalen Bindungen werden zwar durch Permanganat nicht gesprengt, lösen sich aber unter dem Einfluß des naszierenden Wasserstoffs, während die peripheren dabei intakt bleiben. Da indessen die Konstitution der Dihydroterephtalsäure in keiner Weise mit der Diagonalformel in Einklang zu bringen ist, so ist auch diese zu verwerfen.

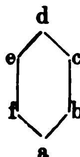
Die Konstitution des Benzols.

Allen Anforderungen genügt dagegen eine Formel, welche Kekulé schon in seiner im Jahre 1866 erschienenen Abhandlung [1]) „über aromatische Verbindungen" als erste Hypothese veröffentlicht, später aber wieder aufgegeben hat. Kekulé sagt:

„Erste Hypothese. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind untereinander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring; die sechs Wasserstoffatome sind dann nicht nur in bezug auf den Kohlenstoff

[1]) Lieb. Ann. 137, 158.

völlig symmetrisch gestellt, sondern sie nehmen auch im Atomsystem (Molekül) völlig analoge Plätze ein: sie sind also gleichwertig. Man könnte dann das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet sind":



Das heißt mit anderen Worten, der Kohlenstoff ist im Benzol dreiwertig.

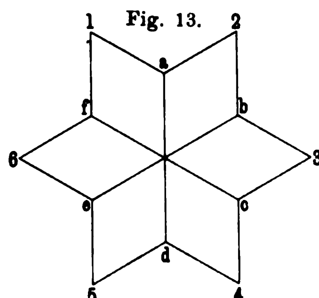
Der Grund, weshalb Kekulé diese Formel später unberücksichtigt gelassen hat, lag offenbar in der Schwierigkeit, diese Dreiwertigkeit zu erklären, da dieselbe in den Verbindungen der Fettreihe niemals beobachtet wird. Diese Schwierigkeit besteht aber heutzutage nicht mehr, da die sich immer mehr einbürgernde Anwendung räumlicher und mechanischer Vorstellungen ein Mittel zu ihrer Beseitigung an die Hand gibt. Stellt man sich vor, daß die sechs Valenzen im gewöhnlichen Sinne in Freiheit sind, so kommt man allerdings zu einer unzulässigen Formel, da ein solcher Körper jedenfalls äußerst reaktionsfähig sein müßte.

Nimmt man aber an, daß die sechs Kohlenstoffatome sich infolge der Anziehung der freien Valenzen so um die durch die Seiten des Sechsecks gebildeten Achsen drehen, daß ihre Richtung nach innen zu in die Ebene des Ringes fällt, so liegen diese sechs Angriffspunkte im Innern des Ringes in völlig symmetrischer Lage und können sich dort so gegenseitig paralysieren, daß sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen, was identisch mit dem Ausdruck ist: der Kohlenstoff ist im Benzol dreiwertig. Da das Wesentliche bei dieser Vorstellung die durch die zentrale Lage bedingte Passivität der unverbundenen Valenzen ist, so könnte man die Frage aufwerfen, ob dieselben nicht doch vielleicht nach der Art der Kekuléschen Formel im Zentrum zwar abwechselnd doppelt gebunden, aber durch ihre Lage passiv gemacht präexistierten, weil damit die Entstehung und das Verhalten der Dihydroterephtalsäure vollständig übereinstimmt. Bedenkt man indessen, daß bei der Bildung anderer Glieder der Fettreihe aus dem Benzol, wie z. B. des Chinons, welches als Diketon dieser Gruppe zuzuzählen ist, eine andere Anordnung der doppelten Bindungen auftritt, so ist es viel einfacher, den Gedanken an die Präexistenz von inneren Bindungen ganz aufzugeben und sich mit der Vorstellung zu begnügen, daß ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, welcher je nach der Natur des störenden Eingriffs bald das eine, bald das andere Gebilde in die Erscheinung treten läßt.

Für die in Anwendung kommende graphische Darstellung des

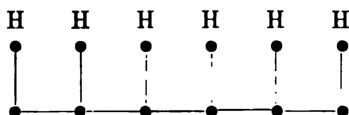
Benzols sei bemerkt, daß dieselbe eigentlich mit Zugrundelegung des Kekuléschen Modelles folgendermaßen gezeichnet werden müßte:

Fig. 13.



Die Punkte a, b, c, d, e, f bedeuten die sechs Kohlenstoffatome, die drei von jedem ausstrahlenden Linien drei Valenzen, die vierte steht nahezu senkrecht auf der Ebene der Zeichnung und ist daher nicht angegeben. Die peripherischen Bindungen werden repräsentiert durch die Linien: f 1, a 1 usw. Die Achsen dieser Valenzen bilden einen Winkel von 60° miteinander, infolgedessen eine Spannung vorhanden sein wird, die ungefähr die Hälfte der Spannung bei der doppelten Bindung beträgt, da bei dieser vier Achsen um nahezu denselben Betrag von ihrer Richtung abgelenkt werden. Die von den Kohlenstoffatomen nach dem Mittelpunkt zu gehenden Linien bedeuten die zentralen Valenzen, welche sich im Zustande der Passivität befinden.

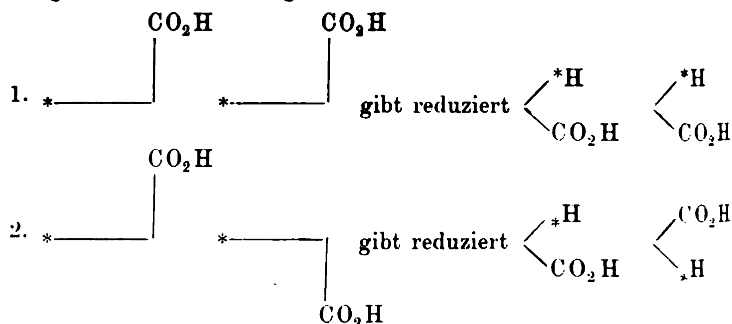
Von der Seite aus gesehen hat das Modell des Benzols folgende Gestalt:



in der die in der unteren Ebene liegenden Kohlenstoffatome durch Punkte bezeichnet sind. Die Wasserstoffatome befinden sich hiernach alle auf der einen Seite der Ringebene und liegen in einer mit dieser parallelen Ebene. Man könnte nun auf den Gedanken kommen, daß es geometrisch isomere Benzole gäbe, bei denen die Wasserstoffatome z. B. abwechselnd auf der einen und auf der anderen Seite der Ringebene liegen. Dafür spricht aber nicht die Erfahrung, und ich bin außerdem imstande, eine experimentelle Beobachtung beizubringen, welche es sehr wahrscheinlich macht, daß die Wasserstoffatome alle auf der einen Seite der Ringebene liegen.

Behandelt man nämlich die Mellithsäure mit Natriumamalgam, so bekommt man stets in Wasser sehr leicht lösliche, sirupartige Hexahydrosäure, welche aber durch Erhitzen mit Salzsäure in eine schwerer lösliche, gut kristallisierende Substanz umgewandelt wird. Da nun aus dem Abschnitt über geometrische Isomerie hervorgeht, daß die leicht lösliche maleïnoide Hexahydroterephtalsäure beim Erhitzen mit Salz-

säure in die schwerlösliche fumaroide Form übergeht, so folgt hieraus, daß bei der Reduktion der Polycarbonsäure auch die maleïnoide Form entsteht, welche erst durch Salzsäure in die fumaroide, gut kristallisierende übergeführt wird. Das Charakteristische der maleïnoiden Form besteht nun darin, daß alle Carboxyle auf derselben Seite der Ringebene liegen. Wenn eine solche Säure nun aus der Mellithsäure durch Reduktion der zentrischen Valenzen entstehen soll, so müssen, wie der Anblick des Modelles lehrt, auch alle Carboxyle in der Mellithsäure auf der einen Seite der Ringebene befindlich sein. Um dieses zu zeigen, genügt folgende einfache Betrachtung, für deren Verständnis aber die Bekanntschaft mit der folgenden Auseinandersetzung über geometrische Isomerie notwendig ist. Man denke sich das Auge des Beobachters im Ringe auf ein Kohlenstoffatom gerichtet, so erblickt er die zentrische Valenz, welche durch einen Stern ausgedrückt wird, z. B. links horizontal und die mit dem Carboxyl nach oben gerichtet, ebenso bei dem Fortschreiten zum zweiten Kohlenstoffatom. Ist die folgende mit dem Carboxyl verbundene Valenz aber nach der anderen Seite gerichtet, so erblickt er sie unten. Wenn nun die zentrischen Valenzen mit Wasserstoff verbunden und nach einer Seite, z. B. nach außen gedreht werden, so wird der Beobachter im ersten Falle alle Carboxyle oben, im zweiten oben und unten in abwechselnder Reihenfolge erblicken. Folgende Abbildungen werden das Gesagte deutlich machen:



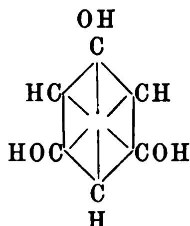
Da nun die Mellithsäure bei der Reduktion eine der ersten Figur entsprechende Säure liefert, so liegen in ihr alle Carboxyle auf der einen Seite des Ringes und somit auch alle Wasserstoffatome des Benzols.

Betrachtet man das Modell des Benzols in mechanischer Beziehung, so findet man durch dasselbe zwei Gruppen von Kräften ausgedrückt, welche im entgegengesetzten Sinne wirken, nämlich einerseits die zentralen Valenzen, welche die Atome dem Mittelpunkte zu nähern suchen, und andererseits die peripheren, welche infolge der Spannung eine Erweiterung des Ringes und damit eine Entfernung der Atome vom Mittelpunkt zu bewirken trachten. Im Benzol halten sich diese Kräfte das Gleichgewicht, sowie aber bei der Reduktion zwei zentrale Valenzen mit Wasserstoff in Verbindung treten, äußert sich die in den

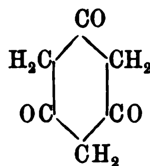
peripheren Valenzen vorhandene Spannkraft, wodurch der Ring erweitert wird, während zugleich die vier übrigen Valenzen, welche sich nicht mehr im „Benzolzustand" befinden, zu zwei doppelten Bindungen zusammentreten. So erklärt es sich, daß die Di- und Tetrahydroterephtalsäure den Charakter ungesättigter Fettsäuren an sich tragen.

Das schönste Beispiel für eine solche elastische Ausdehnung des Ringes liefert das Phloroglucin. Wirkt Hydroxylamin auf diesen Körper, so werden alle sechs zentralen Valenzen überwunden und es bildet sich durch innere Umlagerung ein Derivat des Hexamethylens. Bei der Reduktion der Terephtalsäure und bei der Bildung des Chinons werden Zwischenprodukte gebildet.

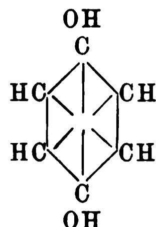
Die Stellung der doppelten Bindungen in diesen Zwischenprodukten hängt von der Natur des Eingriffs ab. Bei der Terephtalsäure geschieht die Wasserstoffaddition an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, bei der Bildung des Chinons die Oxydation an zwei gegenüberliegenden. Infolgedessen treten die doppelten Bindungen einmal abwechselnd, einmal gegenüberstehend auf:



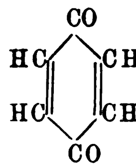
Phloroglucin



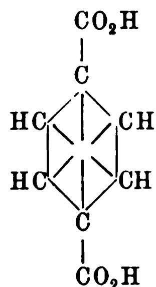
Sekundäres Phloroglucin



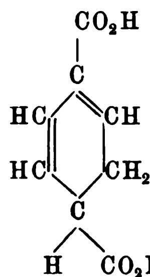
Hydrochinon



Chinon



Terephtalsäure



Dihydroterephtalsäure

Der Grund, weshalb die zentralen Valenzen passiv sind, läßt sich bei dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse nicht angeben. Ob derselbe auf der geometrischen Gestaltung, welche ein Eindringen fremder Atome in das Innere nicht gestattet, oder auf einer besonders dichten Beschaffenheit des Äthers im Mittelpunkte des Ringes beruht, mag dahingestellt bleiben. Nur möchte ich zum Schluß an die merkwürdige Beobachtung Lothar Meyers erinnern, daß das Acetylen, ebenso wie das Benzol und das Kohlenoxyd, nur im Licht Chlor addiert; ein Verhalten, welches auf eine Ähnlichkeit im Zustande der Kohlenstoffvalenzen bei diesen sonst so verschiedenartigen Körpern hindeutet.

Die eben entwickelte Formel möchte ich als:

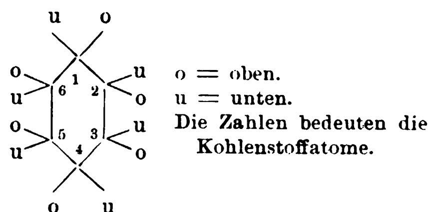
„Zentrische Formel des Benzols"

bezeichnen.

Über die geometrische Isomerie bei der Hexahydroterephtalsäure.

Bei den folgenden Auseinandersetzungen werde ich mich des Kekuléschen Modelles eines Kohlenstoffatomes bedienen, welches bekanntlich aus einer Kugel mit vier gleich langen, symmetrisch verteilten Stiften besteht, welche ich Achsen nennen werde. Denkt man sich nun sechs Atome mit je einer Achse ringförmig verbunden und zwar so, daß die beiden nicht verbundenen Achsen eines jeden Atomes nach außen zu liegen kommen, und legt das Modell hin, so ist die Ebene des Ringes horizontal, während die beiden unverbundenen Achsen eines jeden Atomes in einer senkrechten Ebene liegen, so daß eine obere und eine untere unterschieden werden können.

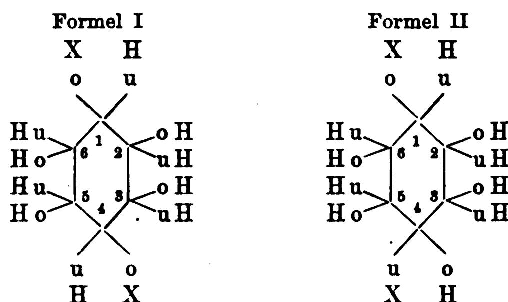
Folgende Zeichnung soll dies verdeutlichen:



Denkt man sich ferner die zwölf Achsen u und o mit Wasserstoffatomen verbunden, so erhält man das Hexahydrobenzol oder Hexamethylen, welches keine geometrische Isomerie zeigen kann. Ersetzt man jetzt aber je ein Atom Wasserstoff an den beiden Kohlenstoffatomen 1 und 4 durch Carboxyl = X, so erhält man für die so graphisch dargestellte Formel der Hexahydroterephtalsäure zwei geometrisch isomere Formen, je nachdem die beiden X die Stellungen 1. o und 4. o oder 1. u und 4, u einnehmen. Die anderen noch möglichen Stellungen 1, u: 4. o und 1, o: 4, u fallen mit diesen beiden zusammen. In dem einen Falle

befinden sich also die beiden Carboxyle auf der einen Seite der Ringebene entweder oben oder unten, in dem anderen eins oben und eins unten. Diese geometrische Isomerie läßt sich darauf zurückführen, daß in der Hexahydroterephtalsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, nämlich 1 und 4, enthalten sind.

Bei genauerer Betrachtung stellt sich nämlich heraus, daß es nicht gleichgültig ist, ob man in dem Ringe vom Kohlenstoffatom 1 aus nach rechts oder nach links geht, woraus folgt, daß dieses Atom asymmetrisch ist. Um dies deutlich zu machen, werde ich die beiden isomeren Formeln der Hexahydrosäure nebeneinander stellen:



Man denke sich jetzt den Körper des Beobachters in der Kontur des Ringes (Formel I) liegend, die Füße bei „eins", den Kopf bei „zwei" und das Gesicht dem Mittelpunkt des Ringes abgewendet. Schwimmt derselbe nun in dieser Stellung in der Kontur weiter, bis sein Kopf bei „vier" angelangt ist, so erblickt er das X oben und zur linken Hand, das H(4) dagegen zur rechten. Verläßt der Beobachter dagegen das Kohlenstoffatom „eins" in der umgekehrten Richtung, aber in derselben Stellung — die Füße bei „eins", den Kopf bei „sechs", das Gesicht dem Mittelpunkt des Ringes abgewendet —, so erblickt er, bei „vier" angelangt, X rechts und H(4) links, also umgekehrt. Die zwei Affinitäten des Kohlenstoffatoms „eins", welche zur Bildung des Ringes dienen, sind daher nicht gleich gebunden, folglich ist das Kohlenstoffatom „eins" asymmetrisch. Dasselbe Verhältnis findet statt, wenn man von dem Kohlenstoffatom „vier" nach links und nach rechts zu dem Kohlenstoffatom „eins" geht, folglich enthält die Formel I zwei asymmetrische Kohlenstoffatome „eins" und „vier". Dasselbe gilt für die Formel II.

Wenn somit auch die geometrische Isomerie der Hexahydroterephtalsäure auf die Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome zurückgeführt ist, so unterscheidet sich dieser Fall doch wesentlich von der geometrischen Isomerie, welche durch die Gegenwart zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome in offenen Ketten, z. B. in der Weinsäure, bedingt ist. Während nämlich in dieser Säure die geometrische Isomerie erhalten bleibt, wenn einem Kohlenstoffatom durch Ersatz von Hydroxyl

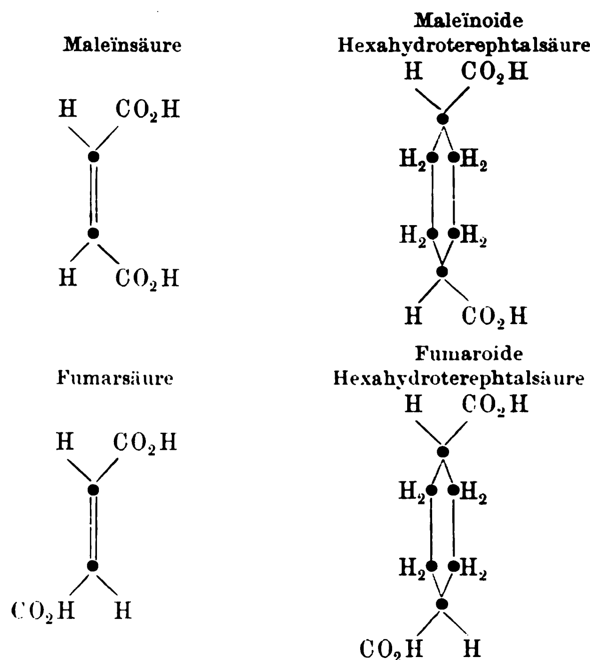
durch Wasserstoff der asymmetrische Charakter genommen wird — Äpfelsäure —, so ist dies bei der Hexahydroterephtalsäure nicht der Fall. Ersetzt man in ihr eine Carboxylgruppe durch Wasserstoff, so entsteht eine Verbindung — die Hexahydrobenzoesäure —, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und keine geometrische Isomerie zeigen kann. In der Hexahydroterephtalsäure ist daher die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome durch einander bedingt, und ich werde daher diese Form derselben, welche ringförmigen Gebilden eigentümlich ist:

„relative Asymmetrie“

nennen.

Die geometrische Isomerie der Hexahydroterephtalsäure entspricht ganz und gar derjenigen der Fumarsäure und der Maleïnsäure.

Um dies deutlich zu machen, werde ich die Formeln der vier Säuren in bildlicher Darstellung zusammenstellen. Bei den Formeln der Maleïnsäure und Fumarsäure befindet sich das Auge des Beschauers in der Ebene der durch doppelte Bindung miteinander verbundenen vier Affinitäten, so daß die doppelte Bindung eigentlich durch eine gerade Linie dargestellt werden müßte. Der Deutlichkeit halber werde ich aber dafür eine Doppellinie zeichnen. Bei den Formeln der Hexahydroterephtalsäure trifft das Auge das Sechseck unter einem sehr spitzen Winkel, wodurch die Figur desselben in die Länge gezogen erscheint. Die Punkte bedeuten Kohlenstoffatome.



Bei näherer Betrachtung dieser Formeln stellt sich heraus, daß die äußerliche Ähnlichkeit dieser Gebilde auf denselben Grund zurückzuführen ist, indem nämlich die Fumar- und die Maleïnsäure ebenfalls zwei relativ asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Stellt man sich nämlich die doppelte Bindung in der Maleïnsäure als einen Ring vor, in dessen Ebene sich das Auge befindet, und geht nun, mit dem Kopf voran, das Gesicht dem Mittelpunkt des Ringes abgewendet, vom oberen Kohlenstoff zum unteren, und zwar auf der vorderen Seite des Ringes, so erblickt man das Carboxyl unten zur rechten Hand, durchläuft man aber den hinteren Teil des Ringes in derselben Stellung von oben nach unten, so erscheint das untere Carboxyl links. Dasselbe gilt für das untere Kohlenstoffatom, die Maleïnsäure enthält daher zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und zwar relativ asymmetrische, weil bei der Ersetzung eines Carboxyls durch Wasserstoff mit der Asymmetrie des einen Kohlenstoffs auch die des anderen verschwindet. Für die Fumarsäure wird der Beweis genau ebenso geführt.

Die eben angestellten Betrachtungen stehen ganz auf dem Boden der van 't Hoffschen Lehre von der geometrischen Isomerie und bilden nur eine Erweiterung derselben, indem die geometrische Isomerie bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung nur als ein Spezialfall der Isomerie bei gesättigten ringförmigen Gebilden erscheint. Für diese ganze Klasse von Isomerien, die durch die Gegenwart von zwei relativ asymmetrischen Kohlenstoffatomen bedingt ist, gilt der von van 't Hoff und Le Bel für die eine doppelte Bindung enthaltenden Substanzen aufgestellte Satz, daß zwei asymmetrische Kohlenstoffatome nur zwei Isomeriefälle bedingen, während zwei absolut asymmetrische Kohlenstoffatome, mit abcd, abcd verbunden, drei und, mit abcd, efgh verbunden, vier Isomeriefälle geben [1]).

Diese rein theoretischen Spekulationen finden nun durch die im experimentellen Teil mitgeteilten Tatsachen eine glänzende Bestätigung. Die Hexahydroterephtalsäure tritt in zwei total voneinander verschiedenen isomeren Formen auf, die sich ineinander überführen lassen. Die eine ist in Wasser schwer löslich, sublimiert beim Erhitzen, kristallisiert in kurzen Prismen, kurz, sie ist der Fumarsäure täuschend ähnlich. Die andere ist in Wasser leicht löslich, schmilzt schon bei 160° und kristallisiert aus Wasser in großen Kristallen, ein vollständiges Ebenbild der Maleïnsäure. Man wird daher auch nicht fehl gehen, wenn man annimmt, daß die leicht lösliche Modifikation die beiden Carboxyle auf einer Seite der Ringebene enthält, wenn auch der geometrische Beweis durch innere Anhydridbildung nicht wie bei der Maleïnsäure geführt werden kann. Dieser Punkt ist von besonderem Interesse für die Konstitution der Maleïnsäure, da Anschütz bekanntlich in derselben eine

---

[1]) van 't Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie; Rotterdam, Bazendijk, 1887.

ringförmige Bindung der Carboxyle annimmt, während Wislicenus die von van 't Hoff und Le Bel aufgestellte und oben benutzte Formel verteidigt.

Die maleïnoide Hexahydroterephtalsäure liefert nun weder beim Erhitzen noch bei der Behandlung mit Chloracetyl ein inneres Anhydrid. In letzterem Falle bildet sich eine schmierige Masse, die von kohlensaurem Natron nur schwierig gelöst, von heißer Natronlauge schnell in die ursprüngliche Säure verwandelt wird, woraus hervorgeht, daß sie ein kompliziertes äußeres Anhydrid ist. Wunderbar ist dies keineswegs, da zwischen den beiden Carboxylen der Hexahydroterephtalsäure vier Kohlenstoffatome liegen wie bei der Adipinsäure, von der ebenfalls noch kein Anhydrid bekannt ist. Es spricht dieser Umstand indessen auf das Deutlichste gegen die Richtigkeit der Anschützschen Theorie.

Besonderes Interesse verdienen die Bedingungen, unter denen die eine Modifikation in die andere übergeht.

1. Ich habe vor längerer Zeit bei der Reduktion der Mellithsäure eine Hexahydromellithsäure in Form eines langsam erstarrenden Sirups erhalten, welche durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in eine gut kristallisierende, gleich zusammengesetzte Säure verwandelt werden konnte — die Isohydromellithsäure[1]). Von der Voraussetzung ausgehend, daß die maleïnoide Hexahydroterephtalsäure der direkt erhaltenen Hydromellithsäure und die fumaroide der Isohydromellithsäure entspricht, erhitzte ich die maleïnoide Hexahydrosäure mit Salzsäure auf 180° und erhielt in der Tat die fumaroide Form. Hieraus geht hervor, daß die letztere die beständigere ist und daß Erhitzen mit Salzsäure genügt, um die labile Form in die stabile überzuführen.

2. Ferner wird durch eine jede Substitution, welche an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorgenommen wird, die eine Form in die andere übergeführt, immer aber nur zum Teil. So liefert die fumaroide Hexahydroterephtalsäure bei der Bromierung ein Gemenge von gleichen Teilen der fumaroiden und der maleïnoiden Dibromhexahydrosäure, so wird bei der Reduktion dieser beiden Säuren mit Eisessig und Zinkstaub stets ein Gemenge der beiden Formen der Hexahydrosäure erhalten.

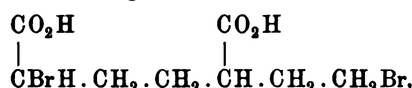
3. Chemische Veränderungen, welche an einem anderen Kohlenstoffatom vor sich gehen, bewirken keine Änderung der geometrischen Form, oder nur in sehr geringem Maße. Bei der Reduktion des Hydrobromids der Tetrahydroterephtalsäure mit Eisessig und Zinkstaub geht die fumaroide β-Monobromhexahydrosäure fast ganz in die fumaroide Hexahydrosäure über. Bemerkenswert ist, daß bei der Reduktion der α-Bromsäuren sehr viel Wärme entwickelt wird, was bei der β-Bromsäure nicht der Fall ist.

Versucht man diese Umlagerungen in derselben Weise zu erklären,

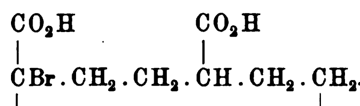
[1]) Lieb. Ann., Suppl. 7, 43.

wie dies Wislicenus[1]) bei dem Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure getan, so kommt man zu folgendem Resultat.

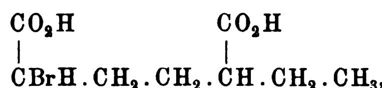
Der Öffnung der doppelten Bindung in der Maleïnsäure entspricht eine Sprengung des Hexamethylenringes in der Hexahydroterephtalsäure, der Wiederherstellung der doppelten Bindung ebenso die Schließung des Hexamethylenringes. Man müßte daher annehmen, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Hexahydroterephtalsäure eine zweifach gebromte Korksäure von folgender Form entsteht:



welche durch sofortige Bromwasserstoffabspaltung in die gebromte Hexahydrosäure übergeht:



Reduziert man diese letztere Verbindung, so müßte sich zunächst eine einfach gebromte Korksäure bilden:



die durch Bromwasserstoffabspaltung in der angedeuteten Weise Hexahydrosäure regenerieren kann. Dasselbe gilt für die Einwirkung der Salzsäure.

Die Bildung der beiden Formen würde sich ferner durch Drehung des Kohlenstoffatoms genau wie bei der Maleïnsäure erklären lassen. Daß endlich die beiden geometrisch Isomeren immer gleichzeitig entstehen und nicht allein die fumaroide Form, könnte auf die größere Länge der Kohlenstoffkette geschoben werden, welche bewirkt, daß die Drehung der Atome nicht zu einer so bestimmten Gleichgewichtslage führt, wie bei der gebromten Bernsteinsäure.

Diese Erklärung ist, wie man sieht, vollständig der Wislicenusschen Theorie nachgebildet und unterscheidet sich von derselben nur dadurch, daß sie an Stelle der doppelten Bindung die einfache im Ringe setzt.

Eine notwendige Konsequenz derselben ist die Forderung, daß es möglich sein muß, die Hexahydroterephtalsäure durch Reduktionsmittel in Korksäure überzuführen, ebenso wie die Maleïnsäure und Fumarsäure in Bernsteinsäure. Solange dies nicht nachgewiesen werden kann, halte ich die Wislicenussche Theorie der Fumarsäurebildung nicht für anwendbar auf den vorliegenden Fall und gebe für diesen folgende Erklärung:

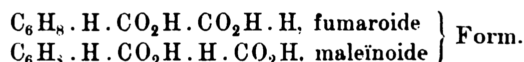
[1]) Über die räumliche Anordnung der Atome. Leipzig 1887.

Die Beständigkeit der Gruppierung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. Dasselbe findet nun auch bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher an dem asymmetrischen Kohlenstoff selbst vor sich geht. Infolgedessen gruppieren sich die mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome jedesmal anders, wenn Brom durch Wasserstoff oder Wasserstoff durch Brom ersetzt wird. Das Erhitzen mit Salzsäure hat einen ähnlichen Erfolg. Wie viel von der einen oder der anderen geometrischen Form gebildet wird, hängt von den Bedingungen des Versuches ab.

Hierdurch erklärt sich der Übergang der fumaroiden Hexahydroterephtalsäure in die maleïnoide, sowie der umgekehrte Vorgang, auf das einfachste. Andererseits wird aber dadurch zweifelhaft, ob Wislicenus Recht hat, wenn er aus der Bildung von Fumarsäure aus Maleïnsäure auf eine relative Drehung der C-Atome schließt, da man ebensogut auch annehmen kann, daß durch die Lösung der doppelten Bindung allein schon eine andere geometrische Gruppierung der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente bewirkt wird.

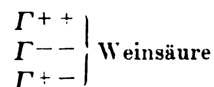
Zur Nomenklatur geometrisch-isomerer Substanzen.

Van 't Hoff hat in seiner oben angeführten Broschüre den Vorschlag gemacht, die geometrische Isomerie durch die Stellung der einzelnen Bestandteile in der Formel auszudrücken. Es läßt sich dies auch auf die Hexahydroterephtalsäure anwenden, indem man die beiden Isomeren folgendermaßen schreiben kann:



$$\left.\begin{array}{l} C_6H_8 . H . CO_2H . CO_2H . H, \text{ fumaroide} \\ C_6H_8 . H . CO_2H . H . CO_2H, \text{ maleïnoide} \end{array}\right\} \text{Form.}$$

Dieses Prinzip ist aber nur bei der Formel und nicht bei dem Namen anwendbar und hat außerdem den Übelstand, daß man ohne besondere Benachrichtigung nicht wissen kann, ob der Verschiedenheit in der Aufeinanderfolge der Buchstaben eine geometrische Bedeutung beigelegt werden soll oder nicht. Ich möchte daher vorschlagen, für alle geometrisch isomeren Körper ein gemeinschaftliches Zeichen einzuführen und zwar das große griechische Gamma Γ. Durch einen beigefügten Index kann man dann sehr leicht die Art der Isomerie ausdrücken. Bei Verbindungen, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, empfiehlt es sich, die Zeichen +. — anzuwenden: so sind Ausdrücke wie



$$\left.\begin{array}{l} \Gamma^{++} \\ \Gamma^{--} \\ \Gamma^{+-} \end{array}\right\} \text{Weinsäure}$$

ohne weiteres verständlich. Für die relative Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen und gesättigten Ringen, welche ganz andere geometrische Folgen hat, dürfte es zweckmäßig sein, auch einen anderen

Index zu gebrauchen. Ich schlage dafür die Bezeichnung „cis" und „trans" vor, welche andeuten sollen, daß der eine Bestandteil diesseits und der andere jenseits der Ebene des Ringes befindlich ist. Für die Form der Maleïnsäure würde daher die Bezeichnung $\Gamma^{\text{cis-cis}}$ oder kürzer Γ^{cis} und für die Fumarsäure Γ^{cistrans} in Anwendung kommen. Ist die geometrische Anordnung nicht bekannt, so wird eine bestimmte Form zweckmäßig durch einen Buchstaben bezeichnet, z. B. Γ^{α}, Γ^{β} Dibromid der Tetrahydrosäure würde zwei geometrisch isomere Formen dieser Säure von unbekannter geometrischer Struktur bedeuten. Für die Zwecke dieser Abhandlung werde ich die Bezeichnung noch weiter abkürzen und die fumaroide Form der Hexahydrosäure, Γ^{cistrans} Hexahydrosäure, wegen ihres häufigeren Auftretens schlechtweg „Hexahydrosäure" nennen, und die maleïnoide oder Γ^{cis}-Form einfach „cis-Hexahydrosäure". Sollte sich später das Bedürfnis herausstellen, diese Zeichen noch weiter zu vereinfachen, was vielleicht bei komplizierten Substanzen wünschenswert ist, so schlage ich für cis den spiritus lenis ' und für trans den spiritus asper ʿ vor. Die geometrisch isomeren Hexahydromellithsäuren könnten dann mit Hilfe dieser Zeichen sehr einfach dargestellt werden, z. B. $\Gamma^{\text{'ʿ'ʿ'ʿ}}$, $\Gamma^{\text{ʿʿ'ʿ''}}$ usw.

Die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Terephtalsäure.

Zur Darstellung der Terephtalsäure im großen geht man am besten vom Paraxylol aus, verwandelt dasselbe in das Xylylendiacetat und oxydiert letzteres mit alkalischer Permanganatlösung; ein Verfahren, welches in allen ähnlichen Fällen mit Vorteil angewendet werden kann.

100 g Paraxylol wurden in einer mit aufsteigendem Kühler versehenen Retorte auf 150° erhitzt und durch Eintropfenlassen von 2 Mol. sorgfältig getrocknetem reinem Brom, welches ich der Güte der Fabrik von Wüstenhagen u. Co. in Hecklingen bei Staßfurt verdanke, in Paraxylylenbromid verwandelt. Letzteres wurde darauf mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali bei Wasserbadtemperatur bis zur Beendigung der Reaktion digeriert und das gebildete Acetat nach dem Verjagen des Alkohols ausgeäthert. Zur Oxydation desselben, welche sehr schnell verläuft, erwärmte ich es in einer großen Schale auf dem Wasserbade mit 1 Liter Wasser und 500 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,22 und trug allmählich 4,5 Liter einer 10proz. Permanganatlösung ein. Schließlich wurde, wenn nötig, noch so viel Permanganat hinzugesetzt, daß die Flüssigkeit violett erschien und diese Farbe auch nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beibehielt. Nach Entfernung des überschüssigen Permanganats wurde das abgeschiedene Hyperoxyd auf dem Koliertuch abfiltriert und wegen seiner sehr feinen

Verteilung mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen, welches das Durchlaufen des Niederschlages verhindert.

Zur Ausfällung der Terephtalsäure aus der alkalischen Lösung erwärmt man die neutralisierte Flüssigkeit zweckmäßig auf dem Wasserbade und setzt dann die Säure in kleinen Portionen hinzu. Es scheidet sich die Terephtalsäure nämlich unter diesen Umständen in Nadeln aus, während sie sonst immer als amorphes, schwer auszuwaschendes Pulver erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 125 Proz. des angewendeten Paraxylols.

Wenn das Paraxylylenbromid nicht durch Umkristallisieren — z. B. aus Chloroform — gereinigt wird, enthält die nach obiger Vorschrift dargestellte Terephtalsäure immer Spuren von Paratoluylsäure, welche man nur schwer durch Oxydation mit Permanganat entfernen kann, weil auch die erstere bei länger dauernder Digestion davon angegriffen wird. Die Säure muß daher durch Umwandlung in den Methyläther gereinigt werden, der wegen seiner Schwerlöslichkeit zu diesem Zwecke ganz besonders geeignet ist.

Terephtalsäuremethyläther.

Die Ätherifizierung der Terephtalsäure gelingt wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur sehr unvollkommen durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäuregas, sehr leicht dagegen durch Zusammenbringen des Chlorids mit Holzgeist, eine Methode, die bei allen Säuren dieser Gruppe mit Vorteil angewendet wird.

Fein gepulverte Terephtalsäure wird mit der berechneten Menge Fünffachchlorphosphor auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit dann in überschüssigen Holzgeist eingetragen. Das Abdestillieren des Phosphoroxychlorids ist nicht vorteilhaft, weil sich das Säurechlorid dabei bräunt und auch einen gefärbten Äther liefert, der nur durch Umkristallisieren aus Holzgeist farblos erhalten wird; eine Operation, die bei größeren Mengen nur mit Hilfe des Extraktionsapparates bewerkstelligt werden kann.

Aus dem Holzgeist scheidet sich der Äther wegen seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab, während der bei 32° schmelzende Paratoluylsäureäther gelöst bleibt. Man wäscht denselben mit Holzgeist und läßt ihn dann an der Luft liegen, bis der Geruch nach Paratoluylsäureäther, welcher den Kristallen anhaftet, verschwunden ist.

Der Terephtalsäuremethyläther ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 140° und verflüchtigt sich ziemlich leicht mit Wasserdämpfen. Er löst sich in ungefähr 300 Teilen heißem Wasser, während er von kaltem so gut wie gar nicht aufgenommen wird. In heißem Holzgeist ist er schwer, in kaltem sehr schwer löslich, Äthylalkohol löst ihn leichter.

Besonderes Interesse bietet bei dieser Untersuchung die kristallographische Bestimmung der einzelnen Substanzen dar, da nur durch sie

in vielen Fällen die Einheitlichkeit eines Präparates dargetan werden kann. Ich bin daher Herrn Dr. **Muthmann**, welcher nicht nur alle Verbindungen, soweit es möglich war, gemessen, sondern mich auch in schwierigeren Fragen durch kristallographische Untersuchungen auf das bereitwilligste unterstützt hat, zu ganz besonderem Danke verpflichtet. Herr Dr. **Muthmann** wird die Resultate seiner Arbeit in der Zeitschrift für Kristallographie ausführlich veröffentlichen, ich werde daher an dieser Stelle mit seiner Zustimmung nur kurze Notizen mitteilen, welche behufs Identifizierung einer Substanz von Nutzen sein können.

Herr Dr. **Muthmann** hat zunächst das Paraxylol gemessen, um zu sehen, ob dasselbe eine kristallographische Verwandtschaft zu dem Terephtalsäureäther zeigt. Er teilt mir darüber folgendes mit:

Paraxylol, Kristalle durch Erkalten in der Winterkälte gewonnen. Monosymmetrisch. Flächen: Orthopinakoid, Prisma, Basis und hinteres Hemidoma.

$$a:b:c = 2{,}32:1:2{,}34;\ \beta = 69^1/_2{}^0.$$

Terephtalsäuremethyläther, aus Alkohol kristallisiert. Rhombisch. Dünne Täfelchen nach der Basis, die Umrandung wird gebildet durch das Brachypinakoid und die primäre Pyramide.

$$a:b:c = 0{,}84281:1:3{,}0826.$$

Terephtalmethyläthersäure.

Die Äthersäuren der Terephtalsäure und ihrer Derivate lassen sich leicht darstellen und besitzen in einigen Fällen ein praktisches Interesse. In bezug auf ihre Beständigkeit ist zu bemerken, daß die halogenhaltigen äußerst widerstandsfähig und in saurer Lösung sehr schwer verseifbar sind, während die halogenfreien nicht nur in alkalischer, sondern auch in saurer Lösung leicht gespalten werden können.

Der Terephtalsäuremethyläther läßt sich in alkalischer oder saurer Lösung leicht verseifen, indem er zunächst in die Methyläthersäure übergeht. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben in der Kälte mit alkoholischem Kali und verdünnt darauf mit Wasser, so scheidet sich auf Zusatz einer Säure die Äthersäure als amorpher Niederschlag aus, der von der Terephtalsäure leicht dadurch unterschieden werden kann, daß er sich in heißem Wasser löst. Denselben Körper erhält man durch Behandlung des Äthers mit dem 15fachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure, Wasser und Eisessig auf dem Wasserbade, bis sich alles in kohlensaurem Natron löst. Die Masse wird mit Wasser ausgewaschen, zur Entfernung von unangegriffen gebliebenem Äther in Soda gelöst, wieder ausgefällt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Äthersäure scheidet sich daraus bei raschem Erkalten in äußerst feinen Nadeln, bei langsamem in Form gekräuselter Haare ab. Sie schmilzt gegen 230° unregelmäßig, subli-

miert bei wenig höherer Temperatur und wird beim Erwärmen mit Alkalien sofort verseift.

$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure.

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand [1]) habe ich irrtümlicherweise angegeben, daß die Terephtalsäure von Natriumamalgam in der Kälte nicht reduziert wird, während schon Mohs in einer auf meine Veranlassung veröffentlichten Notiz die Dihydroterephtalsäure auf diesem Wege erhalten haben will. Dies Versehen ist dadurch entstanden, daß die Angabe von Mohs [2]), die Säure reduziere ammoniakalisches Silber, unrichtig ist und wahrscheinlich auf einer Verunreinigung des von ihm angewendeten Materials beruht. Außerdem ist die Dihydrosäure der Terephtalsäure äußerlich so ähnlich, daß sie im freien Zustande nicht von ihr unterschieden werden kann.

Die Terephtalsäure wird übrigens von Natriumamalgam mit überraschender Schnelligkeit reduziert, so daß die Reaktion unter Umständen schon in wenigen Stunden beendet ist; eine gelinde Erwärmung ist dem Verlaufe förderlich und es empfiehlt sich daher, das Natriumamalgam in größeren Portionen zuzusetzen.

In der Regel wurde folgendermaßen verfahren: 50 g Terephtalsäure werden in einem emaillierten eisernen Topf von 20 cm Durchmesser in einem Gemisch von 120 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,22 und 400 g Wasser gelöst und dann mit 3,5 kg dreiprozentigem Natriumamalgam in Portionen von etwa einem halben Kilo ohne abzukühlen versetzt, während zu gleicher Zeit durch Zusatz der gerade nötigen Wassermenge die Ausscheidung von Natronsalzen verhindert wird. Nach sechs Stunden ist die Reaktion fast vollständig beendet, was leicht durch die weiter unten beschriebene Permanganatprobe festgestellt werden kann; zur Entfernung der letzten Spuren von Terephtalsäure empfiehlt es sich, die Flüssigkeit mit dem Natriumamalgam auf dem Wasserbade zu erwärmen, bis die genannte Probe die Abwesenheit von Terephtalsäure anzeigt.

Merkwürdigerweise werden kleine Mengen der Terephtalsäure auch in der Kälte stets bis zu Paratoluylsäure reduziert, die sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht direkt von der Dihydrosäure trennen läßt. Man muß die rohe Säure daher stets in den Äther verwandeln, der wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht von dem Äther der Paratoluylsäure und auch von dem der Tetrahydrosäure getrennt werden kann. Durch Verseifung des Äthers mit wässerigem Kali unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol — alkoholisches Kali wirkt auf denselben zersetzend ein unter Bildung von Terephtalsäure — läßt sich die Dihydrosäure ganz rein darstellen.

Sie gleicht im äußeren der Terephtalsäure vollkommen und zeigt

[1]) Ber. 19, 1805. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 68.

ganz ähnliche Löslichkeits- und Kristallisationsverhältnisse. Aus kalten, nicht äußerst verdünnten Lösungen ihrer Salze wird sie als weißer, amorpher, in Äther fast unlöslicher Niederschlag erhalten. Kristallisiert und zwar in der Regel in feinen Nadeln erhält man sie unter folgenden Bedingungen: Beim Abkühlen einer heißen, wässerigen Lösung, beim Ausfällen aus einer sehr verdünnten Lösung eines Salzes, beim Einkochen einer wässerigen Lösung, bei langsamem Zusatz einer Säure zu einer heißen Lösung eines Salzes, alles genau wie bei der Terephtalsäure. Scharf unterscheidet sie sich dagegen von dieser durch Schmelzpunkt und Kristallform des Äthers, sowie durch ihr Verhalten bei der Permanganatprobe. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern sublimiert wie die Terephtalsäure, indem sie dabei zum Teil in die letztere übergeht. Ebenso kann sie durch gelinde Oxydationsmittel, wie z. B. durch Kochen mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung, in Terephtalsäure übergeführt werden.

Dihydroterephtalsäuremethyläther.

Zur Darstellung dieses Äthers erwärmt man die fein gepulverte rohe Dihydrosäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid, bis alles gelöst ist, und trägt die so erhaltene Flüssigkeit in überschüssigen Holzgeist ein. Beim Erkalten scheidet sich der dem Terephalsäureäther außerordentlich ähnlich sehende Körper fast vollständig ab und braucht nur mit Holzgeist gewaschen zu werden, um vollständig rein zu sein, falls die Säure keine Terephtalsäure enthält. Die Äther der letzteren Säure und der Dihydrosäure lassen sich durch Umkristallisieren nicht voneinander trennen, die Mischkristalle besitzen nach Dr. Muthmann eigentümliche Formen. Der Äther löst sich wenig in heißem Wasser, leichter in heißem Holzgeist oder Alkohol, aus denen er sich beim Erkalten in Blättchen oder Nadeln abscheidet. Chloroform, Äther und Eisessig lösen ihn noch leichter. Er schmilzt bei 130°, also 10° niedriger als der Terephtalsäuremethyläther und sublimiert leicht.

Am schönsten kristallisiert er aus Essigäther. Dr. Muthmann beschreibt die so erhaltenen Kristalle folgendermaßen:

Monosymmetrisch. Die Kristalle bilden dicke Tafeln nach dem Orthopinakoid; außerdem tritt immer das Prisma und das vordere Hemidoma, seltener Basis, hinteres Hemidoma und ein abgeleitetes Klinodoma auf.

Achsenverhältnis: $a:b:c = 1{,}52:1:2{,}79$; $\beta =$ circa 74°.

Aus Holzgeist umkristallisiert, lieferte die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2327 g Substanz lieferten 0,5221 CO_2 und 0,1303 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	61,22	61,15
H	6,12	6,18

Der Äther der Dihydrosäure zeigt gegen alkoholisches Kali ein merkwürdiges Verhalten. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben in der Kälte mit alkoholischem Kali, so bleibt die Lösung farblos, erwärmt man aber, so tritt eine intensive Gelbfärbung ein, welche so charakteristisch ist, daß man dadurch den Dihydroäther von den anderen Äthern dieser Gruppe unterscheiden kann, indem zugleich eine beträchtliche Menge von Terephtalsäure gebildet wird. Freie Dihydrosäure zeigt dieses Verhalten nicht, und man ist daher wohl berechtigt, die vorliegende Erscheinung der zuerst von Purdie bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Maleïnsäureäther beobachteten Reaktion an die Seite zu stellen.

Wenn übrigens hierdurch auch die Leichtbeweglichkeit der beiden addierten Wasserstoffatome dargetan wird, so eignet sich diese Methode doch nicht zur Überführung der Dihydrosäure in die Terephtalsäure. Will man diese erreichen, so empfiehlt es sich, nach der unten gegebenen Vorschrift 2 At. Brom hinzuzuaddieren und dann mit alkoholischem Kali zu behandeln.

Dihydroterephtalmethylüthersäure.

Der Äther der Dihydrosäure verseift sich etwas schwerer als der der Terephtalsäure. Versetzt man eine alkoholische Lösung desselben mit alkoholischem Kali, so entsteht auf Zusatz von etwas Wasser eine Trübung, die bald wieder verschwindet. Auf wiederholten Zusatz kleiner Mengen von Wasser erhält man schließlich eine klare Flüssigkeit, die durch weitere Verdünnung nicht mehr getrübt wird.

Säuren scheiden daraus die Äthersäure ab. Man kann letztere auch nach der bei der Terephtalmethyläthersäure gegebenen Vorschrift mit Essigsäure und Schwefelsäure darstellen. Aus der Lösung in heißem Wasser scheidet sie sich beim schnellen Erkalten in äußerst feinen, beim langsamen in breiten Nadeln ab, aus Alkohol wird sie in letzterer Form erhalten. Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien wird die Äthersäure augenblicklich verseift, sie schmilzt bei 225° und sublimiert bei stärkerem Erhitzen.

0,2485 g Substanz gaben 0,5319 CO_2 und 0,1245 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	59,34	59,15
H	5,49	5,63

Methode, um offene oder ringförmig geschlossene ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten, sowie von den Carbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden.

Wenn es sich darum handelt, den Grad der Empfindlichkeit einer Substanz gegen eine alkalische Permanganatlösung festzustellen, ist es

zweckmäßiger, anstatt des gewöhnlich gebrauchten Ätzkalis oder Ätznatrons eine Lösung von Natriumcarbonat oder Dicarbonat anzuwenden, weil dabei der Übergang des Permanganats in ein braunes Oxyd des Mangans ohne die die Beobachtung störende Zwischenstufe des Manganats direkt stattfindet. Trägt man eine Permanganatlösung tropfenweise in eine verdünnte Sodalösung ein, die mit einer ungesättigten Säure versetzt ist, so beobachtet man einen momentanen Übergang der Farbe in Kaffeebraun. Diese klare Lösung gelatiniert darauf nach längerer oder kürzerer Zeit unter Abscheidung eines Manganhydroxyds, von dem ich es unentschieden lassen muß, ob es dem Dioxyd oder dem Oxyd entspricht. Die geringsten Spuren von überschüssigem Permanganat lassen sich dann mit dem Spektroskop auf das deutlichste erkennen. Ist die angewendete Substanz nicht sauer, so scheidet sich das Manganoxyd gleich in Flocken aus.

Prüft man nun mittelst dieses Reagens die Terephtalsäure und ihre Reduktionsprodukte, so ergibt sich folgendes:

Terephtalsäure wird in der Kälte gar nicht, in der Wärme sehr langsam angegriffen.

Dihydro- und Tetrahydroterephtalsäure werden in der Kälte momentan oxydiert.

Hexahydroterephtalsäure wird in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich schnell angegriffen.

Da nun die halogenhaltigen Säuren sich in derselben Weise verhalten, indem die Substitutionsprodukte der Tetrahydrosäure in der Kälte zerstört werden, die der Hexahydrosäure dagegen nicht, so bietet diese Methode ein sehr wertvolles Hilfsmittel nicht nur für die Erkennung, sondern auch für die Trennung dieser Säuren dar.

Handelt es sich z. B. darum, zu untersuchen, ob die Dihydrosäure noch Terephtalsäure enthält, so löst man eine geringe Menge davon in kalter Sodalösung, fügt Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu und entfärbt die Flüssigkeit durch Zusatz von schwefliger Säure und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Ist viel Terephtalsäure vorhanden, so scheidet sich dieselbe gleich aus, beim Vorhandensein geringer Spuren trübt sich die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit durch Abscheidung von Nädelchen.

Ein anderes Beispiel ist die Untersuchung, ob bei der Reduktion eines Bromsubstitutionsproduktes der Hexahydrosäure Tetra- oder Hexahydrosäure entsteht. Man verfährt dabei genau ebenso und extrahiert nur schließlich der Leichtlöslichkeit der Säure halber mit Äther, welcher bei ausschließlicher Anwesenheit der Tetrahydrosäure nur einen geringen, in Wasser leicht löslichen Rückstand hinterläßt. Ist derselbe bedeutender, so nimmt man ihn mit einer Spur heißen Wassers auf, um zu sehen, ob die Hexahydrosäure mit ihren charakteristischen Formen auskristallisiert.

Da diese Methode ein ausgezeichnetes Mittel darbietet, um alle

ungesättigten Säuren von gesättigten und von Benzolcarbonsäuren zu trennen, so habe ich einige vergleichende Versuche vorgenommen, die ich der Übersicht halber tabellarisch zusammenstellen will.

Momentan oxydiert.	Nicht momentan oxydiert.
Offene Formen.	
Ameisensäure. Die ungesättigten Säuren, z. B. Fumarsäure, Citra-, Ita- und Mesakonsäure, Bromacrylsäure, Propiolsäure, Zimtsäure, Naphtylacrylsäure. Ölsäure wird oxydiert, aber etwas langsamer.	Die gesättigten Säuren der Fettreihe mit Ausnahme der Ameisensäure, z. B. Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure usw. Merkwürdigerweise wird der Malonsäureäther dagegen momentan oxydiert und verhält sich auch in dieser Beziehung wie der Acetessigäther.
Ringförmig geschlossene Formen.	
Die ungesättigten Wasserstoffadditionsprodukte der Benzolcarbonsäuren, z. B. Di- und Tetrahydroterephtalsäure, Di- und Tetrahydrophtalsäure. Dibromid der Dihydroterephtalsäure.	Benzol- und Naphtalincarbonsäuren. Die mit Wasserstoff gesättigten Benzolcarbonsäuren, z. B. Hexahydrophtal- und -terephtalsäure, ferner Dibromid der Tetrahydroterephtalsäure, Hydrobromid der Tetrahydroterephtalsäure usw.

Bei diesem Anlasse habe ich auch das Verhalten anderer Körper gegen das Reagens versucht. Methyl- und Äthylalkohol werden, wie bekannt, erst nach längerem Stehen oxydiert, Glycerin sehr schnell, Mannit langsamer, Phenol momentan. Die Aldehyde, wie Bittermandelöl, Chloralhydrat werden sehr schnell, aber doch langsamer als die ungesättigten Säuren oxydiert, was mir sehr auffallend erscheint.

Aceton und Acetophenon verhalten sich wie die Aldehyde. Das Verhalten des Acetons gestattet den Nachweis desselben im Holzgeist auf die einfachste Weise.

Man versetzt einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung, fügt mit einem Glasstab eine Spur Permanganatlösung hinzu und läßt stehen, indem man das Verhalten einer ganz gleichen, mit reinem Holzgeist hergestellten Flüssigkeit als Kontrolle beobachtet. Traubenzucker und Milchzucker werden momentan, Rohrzucker langsamer oxydiert. Die Oxysäuren werden verhältnismäßig sehr langsam angegriffen und lassen sich dadurch sehr leicht von den ungesättigten und den α-Ketonsäuren unterscheiden, so Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Chinasäure; selbst Schleimsäure wird zwar rasch, aber nicht momentan oxydiert. Von den Ketonsäuren verhalten sich die α-Säuren wie das Aceton, Acetessigäther, Benzoylessigsäure und ihr Äther. Brenztraubensäure wird momentan zerstört, Lävulinsäure ist dagegen beständig. Brenzschleimsäure wird ferner beinahe momentan angegriffen, was eigentümlich mit dem Verhalten der Thiophencarbonsäuren kontrastiert.

Aus diesen Daten kann man ersehen, daß, wenn auch das Verhalten der sauerstoffhaltigen Säuren nicht so scharf ausgesprochen ist wie das der sauerstoffreien, doch dadurch manche Fingerzeige für die Erkennung und Trennung derselben gegeben werden, die ohne weitere Auseinandersetzung deutlich sein dürften.

Dihydrobromid der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure.

Die Dihydroterephtalsäure verhält sich der Bromwasserstoffsäure gegenüber wie eine ungesättigte Säure der Fettreihe mit zwei äthylenartigen Bindungen, indem sie zwei Moleküle Bromwasserstoff aufnimmt. Die Darstellung des Additionsproduktes mit einem Molekül Bromwasserstoff, welche von theoretischem Interesse gewesen wäre, gelang leider nicht.

Bei gewöhnlicher Temperatur greift wässerige Bromwasserstoffsäure die Dihydrosäure nicht an, auch bei höherer Temperatur ist die Einwirkung des Reagens wegen der Schwerlöslichkeit der Säure eine sehr unvollkommene. Dagegen erhält man bei Anwendung des Äthers und einer Eisessiglösung von Bromwasserstoff ein günstiges Resultat. 3 g Äther wurden mit 15 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erwärmt und der Inhalt des Rohres darauf mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene weiße Pulver besteht aus einem Gemisch des Dihydrobromids mit Dihydrosäure, weil die Verseifung zwar vollständig, die Addition dagegen nicht vollständig vor sich geht. Zur Reinigung wurde der Niederschlag daher in Soda gelöst, die Dihydrosäure mit Permanganat zerstört und eine Säure zugesetzt, wodurch das Dihydrobromid ausgefällt wird. Die so erhaltene Substanz ist noch mit Terephtalsäure verunreinigt, von der sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur unvollkommen getrennt werden kann. Es wurde daher der Methyläther dargestellt, welcher sich leicht rein erhalten läßt, und dieser durch 12stündiges Erhitzen auf 100° oder 3stündiges auf 120° mit bei 0° gesättigter, wässeriger Bromwasserstoffsäure verseift. Die Säure ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in Alkohol.

Aus einer alkalischen Lösung wird sie durch Säuren in Form eines Kristallpulvers gefällt, sie scheidet sich aber nur sehr langsam vollständig aus. Beim Erwärmen mit Eisessig und Zinkstaub liefert sie Hexahydrosäure, kenntlich an dem Verhalten gegen Permanganat, mit alkoholischem Kali Dihydrosäure, welche durch den Schmelzpunkt des Methyläthers identifiziert wurde.

Sehr merkwürdig ist ihr Verhalten gegen Silberoxyd. Erwärmt man nämlich die in Wasser verteilte Säure mit letzterem, so findet eine sehr reichliche Kohlensäureentwickelung statt, unter Bildung einer bei etwa 115° schmelzenden, mit Wasserdampf leicht flüchtigen und der Benzoesäure ähnlich riechenden Säure, welche wahrscheinlich Dihydrobenzoesäure ist.

Die Konstitution des Dihydrobromids läßt sich weder aus seiner Bildung aus der Dihydrosäure, noch aus der Rückbildung der letzteren beim Behandeln des Dihydrobromids mit Alkalien mit Sicherheit ableiten. Denn wenn auch das Verhalten der Tetrahydrosäure gegen Bromwasserstoff beweist, daß sich ein Bromwasserstoff so anlagert, daß das Bromatom in die β-Stellung zum Carboxyl tritt, so kann doch über die Stellung des zweiten Bromatomes nichts ausgesagt werden. Demgemäß kann man zweifelhaft sein, ob das Dihydrobromid die 2,5- oder die 2,6-Dibromhexahydrosäure ist. Vielleicht läßt sich indessen die Konstitution dieser Säure aus dem Verhalten derselben gegen Silberoxyd ermitteln, da wahrscheinlich nur im Falle der β-Stellung des Broms Kohlensäure abgespalten wird. Da nun das Dihydrobromid nur eine Kohlensäure verliert, ist die 2.6-Stellung wahrscheinlicher.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Hydrobromid der Tetrahydrosäure, während die anderen Bromsubstitutionsprodukte der Hexahydrosäure größtenteils leicht lösliche Oxysäuren ohne Kohlensäureabspaltung liefern.

Die Analyse der Substanz gab Zahlen, die auf die Formel $C_8H_{10}Br_2O_4$ stimmen:

0,2108 g Substanz gaben 0,2408 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	48,48	48,57

Methyläther des Dihydrobromids der Dihydroterephtalsäure.

Die rohe, noch Terephtalsäure haltende Säure wurde in der gewöhnlichen Weise durch successives Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Holzgeist in den Methyläther verwandelt und dieser so oft aus Holzgeist umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt 166° erreicht war. Aus den Mutterlaugen schieden sich Kristalle von reinem Terephtalsäureäther ab, was einigermaßen auffallend ist, da Dihydro- und Terephtalsäureäther immer zusammen kristallisieren. Der Äther kristallisiert am schönsten aus Essigäther.

Herr Dr. Muthmann beschreibt die aus diesem Lösungsmittel gewonnenen Kristalle folgendermaßen: Monosymmetrisch. Dicke Tafeln nach der Basis; die Randflächen werden durch das Orthopinakoid und die primären Hemipyramiden gebildet:

$$a:b:c = 1{,}5477:1:3{,}0027;\ \beta = 85^\circ\,17'.$$

Auffallend ist dabei, daß das erhaltene Bromid durchaus einheitlich erschien, während eine jede denkbare Form der Dihydrosäure mit zwei äthylenartigen Bindungen mindestens zwei verschiedene Additionsprodukte zweier Moleküle Bromwasserstoff zu liefern imstande ist.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel $C_{10}H_{12}Br_2O_4$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	33,51	33,24
H	3,91	3,95
Br	44,69	44,53 [1]) und 45,06 [2])

Die Bromatome sind in dem Äther viel fester gebunden als in der Säure, da derselbe beim Erhitzen mit Eisessig und essigsaurem Silber selbst bei 130° kaum angegriffen wird. Nach sechsstündigem Erwärmen auf 160° wurde Dihydroäther gebildet, es war also auch bei dieser Temperatur keine Ersetzung des Broms durch Sauerstoff, sondern nur eine Bromwasserstoffabspaltung eingetreten.

Gegen Eisessig und Zinkstaub verhält sich der Äther wie die Säure, indem Hexahydroäther gebildet wird vom Schmelzpunkt 71°. Dabei scheint erst das eine und dann das andere Bromatom durch Wasserstoff ersetzt zu werden, da nach 10 Minuten langem Kochen ein bromhaltiger Äther erhalten wurde, der beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge ein Gemenge von Hexahydro- und Tetrahydrosäure lieferte, während bei der gleichzeitigen Herausnahme der Bromatome ein Gemisch von Hexahydroäther und dem ursprünglichen Körper vorhanden sein müßte, aus dem beim Verseifen Hexahydro- und Dihydrosäure entstehen. Alkoholische Kalilauge wirkt nämlich auf den Äther des Dihydrobromids ebenso ein wie auf die Säure, indem es durch Abspaltung von zwei Bromwasserstoff die Dihydrosäure regeneriert, wobei nur noch zu bemerken ist, daß sich dabei, wie bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Dihydroäther, unter Gelbfärbung etwas Terephtalsäure bildet.

Dibromid des Dihydroterephtalsäuremethyläthers.

Dihydroterephtalsäure nimmt im freien Zustande Brom nicht auf, leicht dagegen in Form des Äthers oder des Chlorids. Bemerkenswert ist dabei, daß der Äther das erste Molekül Brom viel leichter addiert als das zweite, so daß die Isolierung des Zwischenprodukts möglich wurde, was bei der Addition von Bromwasserstoff nicht gelang. Die Reindarstellung desselben ist indessen mit einigen Schwierigkeiten verbunden, was daher rührt, daß das gebildete Dibromid eine lockere Verbindung mit freiem Brom eingeht, wodurch man genötigt ist, mehr als die berechnete Menge Brom zuzusetzen, während andererseits bei längerer Einwirkung die Addition weitergeht. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren.

20 g Dihydroäther wurden in 200 g Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von 35 g Brom in 100 g Chloroform mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht zu sehr stieg, in drei Portionen hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmte sich von 10 auf 23°, nach $^1/_4$ Stunde wurde ab-

---

[1]) Nach Carius. — [2]) Maßanalytisch und mit Kalk verbrannt.

gekühlt, mit schwefliger Säure entfärbt und das Chloroform zuerst mit wässerigem kohlensaurem Kali gewaschen und dann mit festem getrocknet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur hinterblieb eine Kristallmasse, welche zur Reinigung zweimal aus Holzgeist umkristallisiert wurde. Die Analyse ergab indessen, daß dies Produkt zu wenig Brom enthielt: es wurden anstatt 44,94 Proz. nur 43,65 Proz. Br gefunden, auch war der Schmelzpunkt nicht scharf — 83 bis 88°. — Da eine Verunreinigung, welche den Bromgehalt verringert, nur aus Dihydro- oder Terephtalsäureäther bestehen kann, wurde der Äther zur Entfernung derselben mit Schwefelsäure und Essigsäure verseift, da hierbei die bromfreien Äther die entsprechende Säure geben, während der viel beständigere bromhaltige nur bis zur Äthersäure gespalten wird.

1 Tl. Äther wurde mit einem Gemisch von 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, 1 Tl. Eisessig und 1 Tl. Wasser auf dem Wasserbade $^3/_4$ Stunden digeriert, bis die breiige Masse sich ganz in Soda löste. Das Produkt wurde darauf durch Waschen mit Wasser von der Schwefelsäure und der Essigsäure befreit, dann in Soda gelöst. Aus der filtrierten Flüssigkeit schied sich nach dem Ansäuern ein Niederschlag ab, der außer der Äthersäure geringe Mengen von Dihydrosäure und Terephtalsäure enthielt. Zur Entfernung der letzteren wurde die getrocknete Substanz mit Chloroform ausgezogen und das Extrakt aus heißem Wasser umkristallisiert.

Die Methyläthersäure des Dibromids der Dihydroterephtalsäure wird so in Form farbloser Blättchen und breiter Nadeln gewonnen. Mit Eisessig und Zinkstaub gibt sie unter Abspaltung der beiden aufgenommenen Bromatome die Methyläthersäure der Dihydroterephtalsäure; mit Permanganat in Sodalösung behandelt, wirkt sie momentan reduzierend, entsprechend ihrer ungesättigten Natur. Es entsteht dabei eine leicht lösliche Substanz, welche von Äther aufgenommen wird, was insofern beachtenswert ist, als die Dihydro- und Tetrahydrosäure bei der Oxydation mit Permanganat so gut wie nichts mit Äther Extrahierbares liefern. Das Oxydationsprodukt ist eine starke Säure, die sich in Wasser sehr leicht löst und von Alkalien gelb gefärbt wird. Sie enthält viel Brom und gibt beim Erhitzen ein Sublimat, welches Eisenchlorid grün färbt. Bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub wurde nichts Faßbares erhalten.

Um nun aus dieser Äthersäure den Äther zu regenerieren, wurde dieselbe mit Holzgeist und Salzsäure behandelt und das Produkt aus Holzgeist umkristallisiert. Herr Dr. Muthmann beschreibt die so erhaltenen schönen Kristalle als sehr flächenreich, wahrscheinlich asymmetrisch, mit großer Annäherung an das monosymmetrische System. Vorherrschend sind die dem Klinodoma und den beiden Hemidomen entsprechenden Formen, außerdem treten die Hemipyramiden und die Basis auf.

Die Substanz schmilzt bei 90° und enthält die der Formel $C_{10}H_{12}Br_2O_4$ entsprechende Menge Brom.

0,1507 g Substanz gaben nach Carius 0,1584 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	44,94	44,72

Der Äther gibt mit Eisessig und Zinkstaub den bei 130° schmelzenden Dihydroäther, mit alkoholischem Kali in der Kälte Terephtaläthersäure, in der Wärme Terephtalsäure, mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung Terephtalsäureäther.

Dibromid der Dihydroterephtalsäure.

Die vollständige Verseifung des Äthers und der Äthersäure gelingt in diesem Falle durch 8- bis 10stündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure im Wasserbade. Die Reaktion ist indessen nicht ganz glatt, indem Spuren von freiem Brom und von Terephtalsäure gebildet werden. Als die Säure zur Entfernung der letzteren aus heißem Wasser umkristallisiert wurde, schied sie sich daraus langsam in kleinen Rhomboedern ab. Daß die vorliegende Säure dem oben beschriebenen Äther entspricht, geht aus dem vollständig analogen Verhalten hervor, indem sie mit Eisessig und Zinkstaub Dihydrosäure regeneriert und mit alkoholischem Kali Terephtalsäure gibt. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali, so fällt in der Kälte das Salz der unveränderten Säure aus, erwärmt man, so bildet sich quantitativ Terephtalsäure. Diese beiden Reaktionen, welche von großem theoretischen Interesse sind, wurden in der theoretischen Betrachtung ausführlicher besprochen.

Die Säure gibt ferner mit Silberoxyd eine in Wasser leicht lösliche Säure, sie addiert nicht Bromwasserstoff, wohl aber, in Form des Äthers, freies Brom.

Tribromlactonäther der Hexahydroterephtalsäure.

Übergießt man das Dibromid des Dihydroterephtalsäureäthers mit überschüssigem Brom, so findet nach eintägigem Stehen die Ausscheidung einer beträchtlichen Menge großer Kristalle von der Farbe des Broms statt. Nach dem Verdunsten des Broms wurde eine orangefarbene, kristallinische Masse erhalten, die nach Entfernung des fest anhaftenden Broms mittelst schwefliger Säure aus Holzgeist mehrfach umkristallisiert wurde, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 187 bis 188° schmelzen und in Äther schwer, in Holzgeist und Alkohol etwas leichter löslich sind, noch leichter in warmem Chloroform und Eisessig.

Der Analogie nach hätte man erwarten sollen, daß dieser Körper das Tetrabromid des Dihydroterephtalsäureäthers ist, die Analyse führte

aber auf die Formel $C_9H_9Br_3O_4$, welche um die Elemente von CH_3Br ärmer ist.

Die Brombestimmungen ergaben nach Carius bei verschiedenen Präparaten:

Br gef. 57,14 Proz.; 57,18 Proz.; 57,35 Proz.; 57,32 Proz.:

mit Kalk geglüht, gewichtsanalytisch:

Br gef. 57,03;

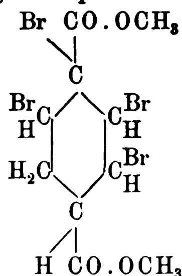
mit Kalk geglüht, maßanalytisch:

Br gef. 57,02.

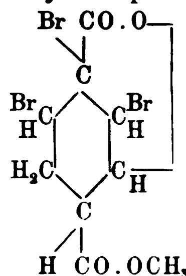
Das Tetrabromid erfordert 62,01 Proz. Br; das Tribromlacton $C_9H_9Br_3O_4$ dagegen 57,0 Proz., die analysierte Substanz hat daher die letztere Zusammensetzung.

Um sich von der Konstitution dieser Verbindung eine Vorstellung machen zu können, ist es notwendig, die in dem theoretischen Kapitel Seite 941 aufgestellte Formel der Dihydrosäure zugrunde zu legen und davon die des entsprechenden Tetrabromids des Dihydroäthers abzuleiten. Diesem letzteren Körper kommt danach folgende Formel zu:

Tetrabromid des Dihydroterephtalsäureäthers



Tribromlactonäther der Hexahydroterephtalsäure



Es ist bei dieser Formulierung angenommen, daß sich zunächst das Tetrabromid bildet, welches sich in einer zweiten Phase der Reaktion unter Verlust von Brommethyl in ein γ-Lacton verwandelt.

Eine weitere Bestätigung dieser Ansicht ergab das Verhalten des Tribromlactonäthers.

Bredt[1]) hat gezeigt, daß sich Lactonringe vermittelst Alkohol und Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung halogenhaltiger Äther öffnen lassen. Als nun der Tribromlactonäther in methylalkoholischer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt wurde, verwandelte er sich allmählich in ein in Alkohol leicht lösliches Öl, welches wegen seiner Eigenschaften zwar nicht analysiert wurde, von dem aber konstatiert werden konnte, daß es durch Phosphorpentachlorid in den ursprünglichen Körper zurück-

[1]) Ber. 19, 513.

geführt wird. Das Öl ist daher wahrscheinlich ein Tribromoxyäther der Hexahydrosäure gewesen.

Ferner wurde durch Reduktion des Tribromlactonäthers mit Zinkstaub und Eisessig die Äthersäure der Dihydroterephtalsäure erhalten, was beweist, daß in der Verbindung nur ein Methyl enthalten ist, da der Dimethyläther des Dibromids unter diesen Bedingungen auch den Dimethyläther der Dihydrosäure liefert. Andererseits ist bei dieser Reaktion zu bemerken, daß sich der Tribromlactonäther ganz so verhält, wie man es von einem Tetrabromadditionsprodukt erwarten sollte, da er ebenso wie das Dibromid in das Ausgangsmaterial — die Dihydrosäure — zurückverwandelt wird. Aus alle dem kann man schließen, daß die Dihydrosäure nicht nur zwei, sondern auch vier Bromatome aufzunehmen imstande ist.

Der Umstand, daß das Tetrabromid nicht isoliert werden konnte, verliert bei Vergleichung mit dem bekannten Verhalten der γ-Bromsubstitutionsprodukte der Fettreihe alles Auffallende.

Ferner sei noch bemerkt, daß es nicht gelingt, den Lactonäther mit Schwefelsäure und Eisessig zu verseifen, daß derselbe mit wässeriger Bromwasserstoffsäure unter Bromabspaltung eine leicht lösliche Säure und mit alkoholischem Kali Terephtalsäure liefert. Versuche, die dem Lacton zugrunde liegende Säure zu isolieren, dürften nicht aussichtslos sein, da beim Eingießen einer alkoholischen Lösung des Tribromlactonäthers in heiße, wässerige Sodalösung eine leicht lösliche Säure gebildet wird.

Nachdem nun experimentell nachgewiesen worden ist, daß die Dihydroterephtalsäure zwei äthylenartige Bindungen enthält, soll nun gezeigt werden, daß sie durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in eine Säure mit nur einer derartigen Bindung übergeht.

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure.

Die Dihydroterephtalsäure wird von Natriumamalgam in der Kälte nur sehr langsam weiter reduziert, sehr schnell dagegen in der Wärme. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist in auffallendem Grade von der Menge der angewendeten Substanz abhängig, indem 5 g $2^1/_2$ Stunden, 10 g dagegen mindestens 3 Stunden zur vollständigen Überführung in Tetrahydroterephtalsäure erfordern.

Die Darstellung der Säure wurde in der Regel folgendermaßen ausgeführt: 10 g Terephtalsäureäther wurden mit einem Gemisch von 25 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,22 und 75 g Wasser in einem Rundkolben erhitzt, bis vollständige Verseifung eingetreten und der Holzgeist verjagt war. Die Eintragung des Natriumamalgams erfolgte in Portionen von 50 g bis zu einem Verbrauch von circa 400 g, während der Inhalt des mit einem aufrechtstehenden Kühler verbundenen Kolbens bis zum Kochen erhitzt wurde. Wenn der Zusatz des Natriumamalgams

immer rechtzeitig kurz vor Verschwinden des Natriums erfolgt und durch Zusatz von wenig Wasser dafür gesorgt wird, daß kein festes Salz sich ausscheidet, löst sich die aus einer herausgenommenen Probe abgeschiedene Säure nach 3 bis 4 Stunden leicht in kochendem Wasser, was die Beendigung der Reaktion anzeigt. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird zur Entfernung der Kieselsäure mit Salzsäure neutralisiert, filtriert und in der Wärme angesäuert, worauf sich die Tetrahydrosäure als körnig-kristallinischer Niederschlag abscheidet. Die so erhaltene Säure ist mit etwas Paratoluylsäure verunreinigt, welche der Reduktion einer Carboxylgruppe ihren Ursprung verdankt. Diese Reduktion der Seitenkette findet übrigens in saurer Lösung noch leichter statt, da bei der Behandlung des Terephtalsäureäthers in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure zwar auch die Bildung von Tetrahydrosäure, in überwiegendem Maße aber die von Reduktionsprodukten der Carboxylgruppen beobachtet wird. Zur Entfernung der Paratoluylsäure wird das Rohprodukt mit Holzgeist und Salzsäure ätherifiziert, das Produkt bis zum Verschwinden des fenchelähnlichen Geruches des Paratoluylsäureäthers mit Wasserdämpfen behandelt und der zurückbleibende Äther aus heißem Wasser umkristallisiert.

Durch Verseifung des letzteren erhält man die Tetrahydrosäure rein, welche in diesem Zustande aus heißem Wasser in gut ausgebildeten, kurzen, dicken Prismen auskristallisiert. Sie löst sich in Wasser viel leichter als die Dihydro- und die Terephtalsäure, 1 Tl. nämlich bei 16,5° in etwa 980 Tln., in der Siedehitze in etwa 120 Tln. Die Zusammensetzung der Säure ist $C_8H_{10}O_4$, wie aus der in der ersten Abhandlung [1]) mitgeteilten Analyse hervorgeht. Beim Erhitzen schmilzt sie über 300° und sublimiert. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Baryumsalz kristallisiert beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade in charakteristischen Formen. Herr Dr. Muthmann beschreibt es folgendermaßen.

„Kristallsystem asymmetrisch; es wurden die drei Pinakoide und (selten) ein Hemiprisma beobachtet. Tafelförmig nach (100); meist nach der Vertikalachse gestreckt.

(100):(110) 82° 56′
(110):(010) 30 40
(100):(001) 89 33.

Durch (100) tritt eine Bisectrix unter einem Winkel von etwa 30° aus; doch liegt die Achsenebene der Längsrichtung fast genau parallel."

Das noch schwerer lösliche Kalksalz scheidet sich in spießigen Kristallen aus, wenn man die Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium versetzt. Das Silbersalz ist ein weißer, amorpher Niederschlag. Die in Soda gelöste Säure wird von Permanganat momentan unter

---

[1]) Ber. 19, 1805.

Bildung einer kaffeebraunen Lösung oxydiert. Äther nimmt aus der angesäuerten Flüssigkeit so gut wie nichts auf.

Methyläther der Tetrahydroterephtalsäure.

Der in der oben angegebenen Weise dargestellte Äther löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen in Öltropfen aus, welche sich bald in lange, seideglänzende, dem Caffeïn ähnliche Nadeln verwandeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 39°. Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich und äußerst schwer in gut ausgebildeten Kristallen zu erhalten. Einmal schieden sich beim Stehenlassen der Ligroinlösung in der Winterkälte große, schöne Prismen ab, welche von Herrn Dr. Muthmann gemessen worden sind.

„Wahrscheinlich asymmetrisch. Die Kristalle stellen Täfelchen dar mit drei zueinander schiefen Flächenpaaren, welche am Goniometer gute Reflexe gaben. Faßt man dieselben als Pinakoide auf, so sind die Winkel folgende:

A	(010):(001)	86° 14′,
B	(100):(001)	57 20,
C	(010):(100)	108 49.

(100) vorherrschend, die Kristalle sind nach der Vertikalachse gestreckt. Was die optischen Eigenschaften anbelangt, so ist die Auslöschung der Längsrichtung parallel, und zwar steht die Achsenebene senkrecht zur Vertikalachse."

Der Äther ist im festen Zustande geruchlos und zeigt bei der Verflüchtigung mit Wasserdämpfen einen schwachen, an Malonsäureäther erinnernden Geruch. Der a. a. O. angegebene Geruch nach Fenchel rührt von einer Verunreinigung mit Paratoluylsäureäther her, ebenso ist die damals beobachtete Fluorescenz der Lösungen einer Verunreinigung zuzuschreiben, sowie die rosenrote Fällung mit Natriumalkoholat, da letzteres in der ätherischen Lösung der reinen Substanz einen rein weißen Niederschlag hervorruft. Die Analyse befindet sich a. a. O.

Die Tetrahydroterephtalsäure verbindet sich mit Brom und mit Bromwasserstoff leichter als die Dihydrosäure, die Äther beider verhalten sich in dieser Beziehung ziemlich gleich.

Dibromid der Tetrahydrosäure.

Die feste Tetrahydrosäure verbindet sich mit Brom, wahrscheinlich infolge ihrer Unlöslichkeit, nur sehr unvollkommen, während ihre ätherische Lösung das Halogen sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt. Da aber die hierauf gegründete und in der angeführten Abhandlung in den Ber. d. d. chem. Ges. beschriebene Methode wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Äther unbequem ist, wendet man besser das Säurechlorid an, welches das Brom momentan addiert. Die Tetrahydrosäure wird mit Phosphorpentachlorid bei der

Temperatur des Wasserbades bis zur Lösung behandelt und der abgekühlten Flüssigkeit Brom zugefügt. Nach der Behandlung des Produktes mit schwefliger Säure und warmem Wasser erhält man das Dibromid mit den Eigenschaften, welche a. a. O. beschrieben sind. Die Analyse ergab ebenfalls die schon früher gefundenen Zahlen, aus denen hervorgeht, daß die Säure mit einem Molekül Kristallwasser kristallisiert. Die Formel $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Mit Äther dargestellt	Aus dem Chlorid
C	27,5	27,7	—
H	3,4	3,7	—
Br	46,0	45,8	46,3 [1]

Die Säure ist in Wasser schwer, in Äther leicht löslich. Salzsäure fällt dieselbe aus der Lösung eines Salzes in Form von würfelförmigen Kristallkörnern, mit Wasser kann sie kurze Zeit ohne Zersetzung gekocht werden. Charakteristisch für das Dibromid ist die Bildung von Dihydrosäure beim Kochen mit wässerigem Kali und die von Tetrahydrosäure bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub.

Kocht man die Säure mit wässeriger Natronlauge vom spec. Gew. 1,22, so scheiden Säuren eine in Wasser sehr schwer lösliche Säure ab, welche einen bei 127 bis 130° schmelzenden Methyläther ergab. Herr Dr. Muthmann hat durch die kristallographische und optische Untersuchung dieser Kristalle die Identität derselben mit dem gewöhnlichen Dihydroäther bestätigt. Erhitzt man dieselbe dagegen mit Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbade, so bildet sich Tetrahydroterephtalsäure mit allen charakteristischen Eigenschaften zurück.

Um die Stellung der beiden Bromatome in dem Dibromid zu ermitteln, wurde die demselben entsprechende Oxysäure mit Brom behandelt, in der Voraussetzung, daß die Hydroxylsauerstoffatome auch bei dem Übergang in Benzolverbindungen ihre Plätze beibehalten würden.

Behandelt man das Dibromid mit Silberoxyd und Wasser in der Wärme, bis alles Brom als Bromsilber ausgeschieden, und dampft dann nach Entfernung des gelösten Silbers mit Salzsäure ein, so erhält man ein Gemisch einer sehr leicht löslichen mit schwerer löslichen Säuren. Erstere wurde mit wenig Wasser aufgenommen und dann nach dem Trocknen mit einem großen Überschuß von Brom im Rohr auf 200° erhitzt. Das Produkt lieferte, aus Wasser umkristallisiert, Nadeln vom Schmelzpunkt 187°, den Stenhouse [2]) für das Tetrabrombrenzcatechin angibt, das er durch Behandlung der Protocatechusäure mit Brom bei einer Temperatur von 100° erhalten hatte. Damit stimmte auch der Bromgehalt:

	Berechnet für $C_6H_2Br_4O_2$	Gefunden
Br	75,1	74,9

sowie die Eigenschaft, in alkoholischer Lösung eine intensiv blaue

[1]) Mit Kalk geglüht, maßanalytisch. — [2]) Lieb. Ann. 177, 187.

Färbung mit Eisenchlorid zu geben. Eine Vergleichung der Substanz mit einem aus Brenzcatechin gewonnenen Tetrabrombrenzcatechin ergab die vollständige Identität beider.

Methyläther des Dibromids der Tetrahydroterephtalsäure.

Dieser Äther wurde, wie in der angeführten Abhandlung in den „Berichten" beschrieben, durch Zusammenbringen der berechneten Menge Brom mit dem Tetrahydroäther bereitet. Die Analyse ist a. a. O. mitgeteilt. Herr Dr. Muthmann hat gefunden, daß dieses Bromid kein einheitlicher Körper ist, da es sich durch Umkristallisieren in zwei Substanzen zerlegen ließ, von denen die eine, in kleinerer Menge vorhandene, in Nadeln, die andere in großen Kristallen kristallisiert. Letzterer bei etwa 81° schmelzende Anteil bildet kurze, dicke, asymmetrische Kristalle, die meist außer den Pinakoiden zwei in einer Zone liegende Tetartopyramidenflächen zeigen. Wahrscheinlich liegen hier zwei geometrische Isomere des Dibromids vor.

Mit Eisessig und Zinkstaub liefert der Äther ebenso wie die Säure das Ausgangsmaterial, den Tetrahydroäther, zurück. Ebenso entsteht beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Tetrahydrosäure. Das Dibromid der freien Säure gibt mit diesem Reagens gleichfalls Tetrahydrosäure, der sich nur bei Anwendung einer sehr konzentrierten alkoholischen Kalilösung etwas Dihydrosäure beimengt.

Vergleicht man hiernach das Verhalten der Dibromide der Dihydro- und der Tetrahydroterephtalsäure, so ergibt sich in bezug auf die Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub vollkommene Übereinstimmung, indem die ursprünglichen Säuren regeneriert werden. Dasselbe ist bei der Behandlung mit wässeriger Natronlauge der Fall; unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff liefert die eine Terephtalsäure, die andere Dihydroterephtalsäure. Alkoholisches Kali dagegen wirkt auf das Dibromid der Dihydrosäure wie wässeriges, während es aus dem Dibromid der Tetrahydrosäure das Brom nach Art des Zinkstaubes in Eisessiglösung einfach eliminiert.

Hydrobromid der Tetrahydroterephtalsäure.

Die Tetrahydrosäure nimmt Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, bei 100° dagegen leicht auf. Erhitzt man die fein gepulverte Säure mit 7,5 ccm bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure auf 1 g Säure erst einen Tag auf 100°, dann einen zweiten auf 125°, so ist beinahe die ganze Quantität in das Additionsprodukt verwandelt. Zur Entfernung der kleinen noch unveränderten Menge Tetrahydrosäure löst man die aus der mit Wasser versetzten Masse nach eintägigem Stehen abgeschiedene Säure in Soda und behandelt schnell mit Permanganat in der oben beschriebenen Weise. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sich das Hydrobromid

in würfelähnlichen Kristallkörnern ab, aus verdünnten Lösungen sehr langsam. In heißem Wasser ist es ungefähr so löslich wie Tetrahydrosäure, in Äther dagegen sehr viel leichter. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_8H_{11}BrO_4$ übereinstimmen.

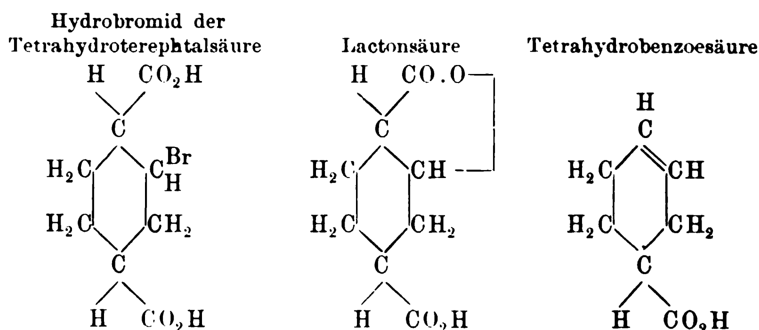
0,2731 g Substanz gaben, mit Kalk geglüht, 0,2066 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	31,87	32,18

Charakteristisch für das Hydrobromid ist die Bildung von Tetrahydrosäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, und die von Hexahydrosäure bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff gelingt sehr leicht sowohl mit wässerigem als mit alkolischem Kali. Die Tetrahydrosäure wurde durch die Darstellung des Äthers identifiziert. Die Bildung von Hexahydrosäure bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub dient zur Darstellung dieser Säure und ist unten ausführlich beschrieben.

Erwärmt man das Hydrobromid mit Wasser und frisch gefälltem Silberoxyd, so wird Bromsilber ausgeschieden und es findet gleichzeitig eine Kohlensäureentwickelung statt. Als Produkte dieser Reaktion wurde neben einer in Wasser leicht löslichen Substanz, die wahrscheinlich die entsprechende Oxysäure ist, eine leichtflüchtige, ölige, auch in Wasser leicht lösliche Säure beobachtet, die ihrem starken Geruch nach wahrscheinlich Tetrahydrobenzoesäure ist. Dies Verhalten stimmt ganz mit dem oben beschriebenen Vorgang bei der Behandlung des Dihydrobromids der Dihydrosäure überein und läßt sich leicht erklären, wenn man eine vorübergehende Lactonbildung annimmt. Da nämlich das Hydrobromid das Bromatom dem Carboxyl gegenüber in der β-Stellung enthält, wie im theoretischen Kapitel gezeigt wird, so kann sich auch nach Analogie des Tribromlactonäthers ein β-Lacton bilden, welches bekanntlich leicht in CO_2 und eine Kohlenwasserstoffgruppe zerfällt:



Versuche, die Oxysäure durch Kochen der wässerigen Lösung von Hydrobromid mit Silbersulfat darzustellen, hatten einen negativen Erfolg, indem neben Hydrobenzoesäure Tetrahydroterephtalsäure gebildet wurde.

welche Herr Dr. Muthmann durch die kristallographische Untersuchung des Barytsalzes identifiziert hat.

Methyläther des Hydrobromids der Tetrahydroterephtalsäure.

Der Äther wurde durch Behandlung der Säure mit Holzgeist und Salzsäure dargestellt.

Er ist ziemlich schwer löslich in Äther und Ligroin und kristallisiert sehr leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 94 bis 95°. Herr Dr. Muthmann beschreibt die aus Äther gewonnenen Kristalle wie folgt: „Monosymmetrisch. $a:b:c = 2{,}9050:1:1{,}3694$. Habitus genau wie beim Methyläther des Dihydrobromids der Dihydroterephtalsäure."

0,3231 g Substanz gaben 0,218 AgBr nach Carius.

	Berechnet	Gefunden
Br	28,67	28,69

Bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub erhält man den Äther der fumaroiden Hexahydroterephtalsäure.

Geometrisch isomere Hydrobromide der Tetrahydroterephtalsäure.

Bei der Darstellung des Hydrobromids der Tetrahydrosäure nach der oben gegebenen Vorschrift bleibt in der Mutterlauge eine beträchtliche Menge einer in Wasser leicht löslichen Säure zurück, welche beim Abdestillieren der Bromwasserstoffsäure in Tetrahydrosäure zurückverwandelt wird. Da die Säure Brom enthält und das gewöhnliche Hydrobromid beim Kochen der wässerigen Lösung ebenfalls Tetrahydrosäure gibt, so liegt hier offenbar ein geometrisch isomeres Hydrobromid vor. Zur Isolierung desselben wurde die stark saure Flüssigkeit zu neun Zehntel mit Soda neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten eine sirupöse, nach einigem Stehen kristallinisch erstarrende Masse hinterließ.

In bezug auf die Konstitution dieser Säure, welche übrigens nicht näher untersucht wurde, ist zunächst die Frage zu beantworten, ob das Brom dieselbe Stellung — „β" — einnimmt, wie im gewöhnlichen Hydrobromid. Dies ist unzweifelhaft, da sie von den beiden möglichen Formen der α-Monobromsäure durchaus verschieden ist. Eine weitere Überlegung zeigt dann, daß vier geometrisch isomere Formen der β-Monobromsäure existieren können, von denen sich zwei von der fumaroiden, zwei von der maleïnoiden Hexahydrosäure ableiten:

Cis:	Trans:
(2)-Br (1)-CO_2H	(4)-CO_2H
(2)-Br (4)-CO_2H	(1)-CO_2H
(2)-Br (1.4)-$(CO_2H)^2$	
(2)-Br	(1,4)-$(CO_2H)^2$

Cis-Hexahydroterephtalsäure.

(Maleïnoide Hexahydroterephtalsäure.)

Es sind bis jetzt zwei Wege bekannt, welche zu Substitutionsprodukten der Cis-Hexahydrosäure führen, nämlich die Addition von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure und die Einführung von Brom in die gewöhnliche Hexahydrosäure durch Substitution. In dem letzteren Falle wird die Hälfte der fumaroiden Form in maleïnoide übergeführt, im ersteren nur ein kleinerer Bruchteil, was wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben ist, daß Bromwasserstoff die maleïnoide Säure in die fumaroide überführt, wie dies bei der Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen worden ist.

Die größte Ausbeute an der Cis-Hexahydrosäure erhält man aus dem oben beschriebenen leicht löslichen Hydrobromid. Es wird in der gewöhnlichen Weise mit Eisessig und Zinkstaub reduziert, die Essigsäure unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure vollständig verjagt und die in Wasser gelöste Masse nach dem Sättigen mit Kochsalz so lange mit Äther extrahiert, bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Der Äther wurde darauf mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung zur Zersetzung etwa noch vorhandenen Hydrobromids gekocht, wodurch dieses in Tetrahydrosäure verwandelt wird. Zur Zerstörung der letzteren wurde die Flüssigkeit neutralisiert, mit Soda und Permanganat in der bekannten Weise behandelt und schließlich mit Äther extrahiert. Die so gewonnene Säure enthält Spuren der gewöhnlichen Hexahydrosäure, welche durch Chloroform, in dem die letztere unlöslich ist, beseitigt werden können. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich die Cis-Hexahydrosäure in blumenkohlähnlichen Formen ab, welche vor dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels gesammelt werden.

Zur Darstellung dieser Säure aus den beiden durch Substitution erhaltenen Dibromhexahydrosäuren wurden letztere genau ebenso behandelt. Es bildet sich bei dieser Reaktion eine beträchtliche Menge der fumaroiden Hexahydrosäure und es empfiehlt sich deshalb, die nach dem Behandeln mit Permanganat angesäuerte Flüssigkeit von der ausgeschiedenen fumaroiden Säure abzufiltrieren, welche übrigens bei mäßiger Verdünnung etwas maleïnoide enthält und deshalb auch noch mit Chloroform behandelt werden kann.

Die Cis-Hexahydrosäure ist in heißem Wasser äußerst leicht, in kaltem schwerer löslich, aber doch immer noch viel leichter als die fumaroide. Beim Erkalten der heißen Lösung scheidet sie sich in Blättchen ab. In Äther, Chloroform und Alkohol löst sie sich leicht.

Auch die Salze derselben zeigen eine größere Löslichkeit und geringere Neigung zum Kristallisieren, wie die der gewöhnlichen Hexahydrosäure. So trocknet das Barytsalz z. B. zu einem Gummi ein.

Ferner konnte auch der Methyläther nicht zum Kristallisieren gebracht werden, während der Methyläther der Hexahydrosäure sehr kristallisationsfähig ist und erst bei 71° schmilzt.

Die Cis-Hexahydrosäure repräsentiert endlich die labilere Form, da sie bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die gewöhnliche übergeführt werden kann. Es ist dies genau dasselbe Verhalten, welches ich bei der durch Natriumamalgam erhaltenen Hexahydromellithsäure beobachtet habe[1]), die unter denselben Bedingungen aus der leicht löslichen Form in die schwer lösliche Isohydromellithsäure übergeht.

Der Schmelzpunkt der Cis-Hexahydrosäure liegt bei 161 bis 162°. Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_8H_{12}O_4$ stimmen:

0,171 g Substanz gaben 0,3492 CO_2 und 0,1098 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	55,81	55,69
H	6,97	7,13

Da die Cis-Hexahydrosäure, wie in dem Abschnitt über geometrische Isomerie gezeigt wurde, in ihrer räumlichen Anordnung ganz der Maleïnsäure entspricht, war es von großem Interesse, zu untersuchen, ob sie ein inneres Anhydrid bildet. Beim Erhitzen der Säure war keine Wasserbildung zu bemerken. Als sie mit Acetylchlorid erwärmt wurde, bildete sich eine schmierige Masse, die in Soda schwer löslich war und durch Erwärmen mit Natronlauge in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt werden konnte. Es hatte sich also ein äußeres Anhydrid gebildet, woraus hervorgeht, daß die Cis-Hexahydrosäure keine Neigung zur Bildung eines inneren Anhydrides besitzt.

Bromsubstitutionsprodukte der Hexahydroterephtalsäure.

Die Hexahydroterephtalsäure verhält sich dem Brom gegenüber wie eine gesättigte Säure der fetten Reihe, indem beim Erwärmen der beiden Substanzen Substitutionsprodukte gebildet werden, ohne daß der Ring gesprengt würde. Auch in bezug auf die Art der Substitution zeigt sich vollständige Analogie; die freie Säure wird schwer angegriffen, das Säurechlorid dagegen besonders bei Gegenwart von Phosphorverbindungen leicht und das Brom tritt in die α-Stellung zur Carboxylgruppe.

Dabei findet mit Vorliebe die Bildung des Dibromsubstitutionsproduktes statt, was bei der symmetrischen Natur der Hexahydroterephtalsäure nicht auffallen kann. Sehr bemerkenswert ist dagegen das Auftreten dieser Substanz in zwei geometrisch isomeren Formen, welche so verschiedene Eigenschaften besitzen, daß ihre Trennung ohne Mühe gelang.

[1]) Lieb. Ann., Suppl. 7, 43.

Cis-Hexahydroterephtalsäure.

(Maleïnoide Hexahydroterephtalsäure.)

Es sind bis jetzt zwei Wege bekannt, welche zu Substitutionsprodukten der Cis-Hexahydrosäure führen, nämlich die Addition von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure und die Einführung von Brom in die gewöhnliche Hexahydrosäure durch Substitution. In dem letzteren Falle wird die Hälfte der fumaroiden Form in maleïnoide übergeführt, im ersteren nur ein kleinerer Bruchteil, was wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben ist, daß Bromwasserstoff die maleïnoide Säure in die fumaroide überführt, wie dies bei der Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen worden ist.

Die größte Ausbeute an der Cis-Hexahydrosäure erhält man aus dem oben beschriebenen leicht löslichen Hydrobromid. Es wird in der gewöhnlichen Weise mit Eisessig und Zinkstaub reduziert, die Essigsäure unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure vollständig verjagt und die in Wasser gelöste Masse nach dem Sättigen mit Kochsalz so lange mit Äther extrahiert, bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Der Äther wurde darauf mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung zur Zersetzung etwa noch vorhandenen Hydrobromids gekocht, wodurch dieses in Tetrahydrosäure verwandelt wird. Zur Zerstörung der letzteren wurde die Flüssigkeit neutralisiert, mit Soda und Permanganat in der bekannten Weise behandelt und schließlich mit Äther extrahiert. Die so gewonnene Säure enthält Spuren der gewöhnlichen Hexahydrosäure, welche durch Chloroform, in dem die letztere unlöslich ist, beseitigt werden können. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich die Cis-Hexahydrosäure in blumenkohlähnlichen Formen ab, welche vor dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels gesammelt werden.

Zur Darstellung dieser Säure aus den beiden durch Substitution erhaltenen Dibromhexahydrosäuren wurden letztere genau ebenso behandelt. Es bildet sich bei dieser Reaktion eine beträchtliche Menge der fumaroiden Hexahydrosäure und es empfiehlt sich deshalb, die nach dem Behandeln mit Permanganat angesäuerte Flüssigkeit von der ausgeschiedenen fumaroiden Säure abzufiltrieren, welche übrigens bei mäßiger Verdünnung etwas maleïnoide enthält und deshalb auch noch mit Chloroform behandelt werden kann.

Die Cis-Hexahydrosäure ist in heißem Wasser äußerst leicht, in kaltem schwerer löslich, aber doch immer noch viel leichter als die fumaroide. Beim Erkalten der heißen Lösung scheidet sie sich in Blättchen ab. In Äther, Chloroform und Alkohol löst sie sich leicht. Auch die Salze derselben zeigen eine größere Löslichkeit und geringere Neigung zum Kristallisieren, wie die der gewöhnlichen Hexahydrosäure. So trocknet das Barytsalz z. B. zu einem Gummi ein.

Ferner konnte auch der Methyläther nicht zum Kristallisieren gebracht werden, während der Methyläther der Hexahydrosäure sehr kristallisationsfähig ist und erst bei 71° schmilzt.

Die Cis-Hexahydrosäure repräsentiert endlich die labilere Form, da sie bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die gewöhnliche übergeführt werden kann. Es ist dies genau dasselbe Verhalten, welches ich bei der durch Natriumamalgam erhaltenen Hexahydromellithsäure beobachtet habe[1]), die unter denselben Bedingungen aus der leicht löslichen Form in die schwer lösliche Isohydromellithsäure übergeht.

Der Schmelzpunkt der Cis-Hexahydrosäure liegt bei 161 bis 162°. Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_8H_{12}O_4$ stimmen:

0,171 g Substanz gaben 0,3492 CO_2 und 0,1098 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	55,81	55,69
H	6,97	7,13

Da die Cis-Hexahydrosäure, wie in dem Abschnitt über geometrische Isomerie gezeigt wurde, in ihrer räumlichen Anordnung ganz der Maleïnsäure entspricht, war es von großem Interesse, zu untersuchen, ob sie ein inneres Anhydrid bildet. Beim Erhitzen der Säure war keine Wasserbildung zu bemerken. Als sie mit Acetylchlorid erwärmt wurde, bildete sich eine schmierige Masse, die in Soda schwer löslich war und durch Erwärmen mit Natronlauge in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt werden konnte. Es hatte sich also ein äußeres Anhydrid gebildet, woraus hervorgeht, daß die Cis-Hexahydrosäure keine Neigung zur Bildung eines inneren Anhydrides besitzt.

Bromsubstitutionsprodukte der Hexahydroterephtalsäure.

Die Hexahydroterephtalsäure verhält sich dem Brom gegenüber wie eine gesättigte Säure der fetten Reihe, indem beim Erwärmen der beiden Substanzen Substitutionsprodukte gebildet werden, ohne daß der Ring gesprengt würde. Auch in bezug auf die Art der Substitution zeigt sich vollständige Analogie; die freie Säure wird schwer angegriffen, das Säurechlorid dagegen besonders bei Gegenwart von Phosphorverbindungen leicht und das Brom tritt in die α-Stellung zur Carboxylgruppe.

Dabei findet mit Vorliebe die Bildung des Dibromsubstitutionsproduktes statt, was bei der symmetrischen Natur der Hexahydroterephtalsäure nicht auffallen kann. Sehr bemerkenswert ist dagegen das Auftreten dieser Substanz in zwei geometrisch isomeren Formen, welche so verschiedene Eigenschaften besitzen, daß ihre Trennung ohne Mühe gelang.

---

[1]) Lieb. Ann., Suppl. 7, 43.

Das α-Monobromsubstitutionsprodukt erscheint ebenfalls in zwei geometrisch isomeren Formen, deren Eigenschaften nur wenig voneinander differieren. Hierdurch und durch den Umstand, daß die Monobromsubstitutionsprodukte in geringer Menge gebildet werden und sehr leicht veränderlich sind, wurde das Studium derselben sehr erschwert.

Zur Darstellung der Dibromsäuren wurde eine abgewogene Menge — 2 bis 3 g — Hexahydrosäure mittelst Fünffachchlorphosphor in das Chlorid verwandelt und das so erhaltene Gemisch des Säurechlorides mit Phosphoroxychlorid mit der berechneten Menge Brom erhitzt. Da das genaue Abwägen des Broms in berechneter Menge eine sehr unangenehme Operation ist, wurde zunächst eine Quantität von 4 bis 5 g Brom in einem Glaskügelchen genau gewogen, dann die hierauf berechnete Menge Hexahydrosäure in einem Einschmelzrohr mit Fünffachchlorphosphor gemischt und bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Bromkügelchen in das Rohr getan, dieses nach dem Zertrümmern des Kügelchens zugeschmolzen und drei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren wird der aus dem kristallisierten Säurechloride und Phosphoroxychlorid bestehende Inhalt in Wasser gebracht, wobei sich nur das letztere löst. Die Säurechloride sind äußerst beständig und müssen zu ihrer Zersetzung mit wenig Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden, bis die anfangs geschmolzene Masse vollständig fest geworden ist. Das Produkt besteht aus zwei isomeren Säuren, von denen die eine selbst in heißem Wasser so gut wie unlöslich ist, während die andere sich darin leicht löst und beim Erkalten in äußerst feinen Nadeln auskristallisiert, wodurch die Flüssigkeit zu einer kleisterartigen Masse erstarrt.

(1,4)-Dibromhexahydroterephtalsäure.

Die bei der Digestion des rohen Säurechlorids ungelöst bleibende Masse wird mit Wasser mehrmals ausgekocht, bis sich aus dem Filtrat beim Erkalten nicht mehr Nadeln ausscheiden, und dann in Soda gelöst. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz einer Säure die Dibromsäure in Form eines körnig-kristallinischen Niederschlages ab.

Die Säure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem äußerst wenig löslich, dagegen leicht löslich in Äther und Alkohol. Mit Natriumamalgam oder mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, liefert sie beide Hexahydrosäuren, mit alkoholischem Kali die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure, welche später beschrieben werden wird. Permanganat wirkt auf die mit Soda hergestellte Lösung der Säure nicht ein.

Dimethyläther der (1,4)-Dibromhexahydroterephtalsäure.

Trägt man die mit Fünffachchlorphosphor in der Wärme behandelte Säure in Holzgeist ein, so scheidet sich der darin sehr schwer lösliche Äther sofort in Kristallen ab.

Zur vollständigen Reinigung wurde derselbe mehrmals aus Alkohol, in welchem er leichter als in Holzgeist löslich ist, unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb.

Der Äther schmilzt bei 150° und kristallisiert in ziemlich großen, stark lichtbrechenden Prismen. Über die Kristallform desselben teilt mir Herr Dr. Muthmann folgendes mit:

„Kristallsystem monosymmetrisch.

$$a:b:c = 2{,}2742:1:0{,}89288;\ \beta = 87^{0}54'.$$

Vorherrschend das Orthopinakoid $\infty \bar{P} \infty$ und das Prisma ∞P; außerdem tritt auf die Basis $0P$, die negative Hemipyramide $-P$ und (selten) das vordere Hemidoma $-P\infty$ und ein abgeleitetes Prisma $\infty P6$.

Optisch zeichnen sich die Kristalle durch starkes Lichtbrechungsvermögen und nur ganz schwache Doppelbrechung aus. Zu bemerken ist, daß sich die Ätherelastizität in der Richtung der Vertikalachse sehr stark verändert."

0,2399 g Substanz, mit Kalk verbrannt, erforderten 13,25 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

	Berechnet	Gefunden
Br	44,69	44,18

Mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, liefert die Substanz einen zum Teil flüssig bleibenden Äther, welcher bei der Verseifung beide Hexahydroterephtalsäuren gibt. Mit konzentriertem, alkoholischem Kali entsteht ziemlich glatt die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure, fügt man indessen zu der heißen, alkoholischen Lösung alkoholisches Kali tropfenweise hinzu, so bildet sich ein schön kristallisierendes Kalisalz einer in Wasser sehr leicht löslichen Säure, welche wahrscheinlich die entsprechende Dioxysäure ist. Diese Säure liefert ein in Essigsäure sehr schwer lösliches Kalksalz, ihre wässerige Lösung färbt sich mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung gelb.

(1,4)-Dibrom-cis-hexahydroterephtalsäure.

Die bei der Digestion des rohen Säurechlorids mit Wasser und beim Auskochen des Rückstandes erhaltenen Flüssigkeiten erstarren beim Erkalten zu einer kleisterartigen, aus äußerst feinen Nadeln bestehenden Masse. Durch Umkristallisieren aus Wasser ließ sich die Säure nicht vollständig reinigen: der Bromgehalt wurde bei der Analyse immer etwas zu niedrig gefunden, obgleich unter dem Mikroskop keine Beimengung zu erkennen war. Die vollständige Befreiung von Beimengungen gelingt erst durch die Darstellung des Äthers, wie dies überhaupt bei allen Säuren dieser Gruppe der Fall ist.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem sehr leicht löslich. Gegenwart von Salzen verringert die Löslichkeit bedeutend, so daß man sie mit Kochsalz z. B. aus den verdünntesten

Lösungen abscheiden kann. Sie erscheint hierbei immer in den charakteristischen, äußerst feinen Nadeln. In Alkohol, Äther und [illegible] ist sie sehr leicht löslich. Mit alkoholischem Kali liefert sie die β-[illegible]säure, mit Essigsäure und Zinkstaub ein Gemenge der beiden [illegible]säuren.

[illegible]

Dieser Äther wurde auf die gewöhnliche Weise durch Eintragen des [illegible] des Säurechlorids mit Phosphoroxychlorid in Alkohol und auch durch Behandlung der Lösung der Säure in Alkohol mit Salzsäure bereitet. Zur Reinigung wurde derselbe aus Ligroin umkrystallisiert, aus welchem er sich in sehr feinen Nadeln abscheidet, welche die gleiche Löslichkeit mit der freien Säure besitzen.

Die [illegible] umkrystallisierte Portion erwies sich als rein. Die Brombestimmung ergab nämlich folgende Zahlen.

[illegible] g Substanz mit Kalk verbrannt, erforderten [illegible] ccm [illegible] Silberlösung.

	Berechnet	Gefunden
Br	[illegible]	[illegible]

Der Äther schmilzt bei [illegible]°. Er ist in Alkohol und Äther leicht, in Ligroin etwas schwieriger löslich und konnte aus keinem Lösungsmittel in kompakten, meßbaren Krystallen erhalten werden, sondern immer nur in den haarfeinen Nadeln. Bei der Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub liefert er ein Gemenge der Äther der beiden [illegible]säuren, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali die β-[illegible]säure.

[illegible]

Zur Darstellung des Anilids wurde das durch Behandeln der Säure mit [illegible] erhaltene Gemenge von [illegible] und Phosphoroxychlorid zur Entfernung des letzteren mit Wasser [illegible] und das Chlorid mit Ligroin aufgenommen. [illegible]

[illegible]

schwer lösliche, in kleinen Nadeln kristallisierende Substanzen, die sich sehr ähnlich sehen, während das Anilid der (1)-Monobrom-cis-hexahydrosäure in seinem Verhalten in der Mitte steht.

(1)-Bromhexahydroterephtalsäure.

Zur Isolierung dieser Säure ist es zweckmäßig, etwas mehr Brom, als zur Bildung der Monobromverbindung notwendig ist, anzuwenden, weil sonst die große Menge unangegriffen bleibender Hexahydrosäure die Trennung dieser beiden Säuren erschwert. Ferner ist zu beachten, daß die wässerigen Lösungen niemals erwärmt werden dürfen, da die beiden isomeren Monobromsäuren durch heißes Wasser leicht in Tetrahydroterephtalsäure übergeführt werden.

Die Darstellung geschah genau so wie bei den Dibromsäuren, nur daß anstatt 4 At. Brom $2^1/_4$ At. angewendet und die Röhren nur im Wasserbade fünf Stunden erwärmt wurden. Nach dem Verschwinden des Broms wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser zusammengebracht und das Gemisch der Säurechloride durch längeres Erhitzen mit wenig Wasser auf dem Wasserbade in der oben beschriebenen Weise zersetzt. Das so erhaltene Gemenge besteht aus fünf Säuren, nämlich:

unzersetzte Hexahydrosäure,
Dibrom-
Dibrom-cis-
Monobrom-
Monobrom-cis-
} hexahydrosäure.

Zur Entfernung der fumaroiden Dibromsäure wird die rohe Substanz in Sodalösung gelöst, die Flüssigkeit filtriert und bei Anwendung von 6 g Hexahydrosäure mit soviel Wasser versetzt, daß das Volum ein Liter beträgt. Hierauf wird angesäuert und 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich die fumaroide Dibromsäure fast vollständig nebst geringen Mengen der anderen Säuren abscheidet. Das Filtrat wird darauf mit Kochsalz gesättigt und mit Äther vollständig extrahiert, was in der Regel erst nach zehnmaligem Ausschütteln gelang. Der Äther wird darauf mit Sodalösung ausgeschüttelt und die letztere, nach dem Entfernen des gelösten Äthers durch einen Kohlensäurestrom, angesäuert. Es entsteht hierbei zuerst ein körniger, aus fumaroider Monobromsäure bestehender Niederschlag und nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei infolge der Ausscheidung der cis-Dibromsäure. Wenn die Menge derselben nicht mehr zunimmt, saugt man schnell ab, um zu verhindern, daß die zum größten Teil noch in Lösung befindliche cis-Monobromsäure sich abscheidet. Der Niederschlag wird darauf so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis im Filtrat nicht mehr auf Zusatz von Kochsalz die feinen Nadeln der cis-Dibromsäure zu erkennen sind. Der Rückstand enthält jetzt neben fumaroider Monobromsäure noch cis-Monobromsäure und Hexahydroterephtalsäure. Man überzeugt

sich jetzt durch Kochen einer Probe mit alkoholischem Kali und Behandeln mit Permanganat, wie viel Hexahydrosäure vorhanden ist, löst dann bei Anwendung von 6 g Hexahydroterephtalsäure in etwa 40 g Wasser mittelst Soda und fällt durch eine Säure. Diese Operation muß so oft wiederholt werden, bis alle Hexahydrosäure entfernt ist, da dieselbe auf dem eingeschlagenen Wege nicht anders beseitigt werden kann. Es gelingt dies übrigens beim genauen Einhalten obiger Vorschrift schon nach zweimaliger Fällung. Das jetzt erhaltene körnig-kristallinische Pulver enthält neben viel fumaroider Monobromsäure noch etwas cis-Monobrom- und fumaroide Dibromsäure, welche durch Ätherifizierung zu beseitigen sind, da der cis-Monobromäther flüssig und der fumaroide Dibromäther sehr viel schwerer löslich ist. Der Methyläther wird durch Behandeln mit Chlorphosphor und Holzgeist erhalten und bildet eine kristallinische, mit etwas Öl durchtränkte Masse. Dieselbe wird in Ligroin gelöst; aus dieser Lösung schießen große, schief abgeschnittene, flache Prismen an, während der ölige Äther in der Mutterlauge bleibt. Die Kristalle, welche jetzt nur noch durch den Äther der fumaroiden Dibromsäure verunreinigt sind, werden in Holzgeist gelöst. Beim Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich nun der fumaroide Dibromäther zuerst ab und kann durch zweimaliges Behandeln mit Holzgeist vollständig entfernt werden. Darauf wird endlich der gereinigte Äther in wenig Holzgeist gelöst, der Winterkälte ausgesetzt, wobei sehr große, kompakte und gut ausgebildete Kristalle des reinen, fumaroiden Monobromäthers anschießen. Die Kristallform beschreibt Herr Dr. Muthmann folgendermaßen:

„Kristallsytem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0{,}34742:1:0{,}46944;\ \beta = 82^0\,50'.$$

Tafeln nach der Basis $0P$; außerdem treten auf: das positive Hemidoma $+\bar{P}\infty$; die positive Hemipyramide $+P$, sowie die Symmetrieebene $\infty\bar{P}\infty$, zuweilen auch schmal die negative Hemipyramide $-P$ und zwei Klinodomen $\bar{P}\infty$ und $^1/_2\bar{P}\infty$."

Der Schmelzpunkt liegt bei 70 bis 71°.

Zur Analyse wurde wegen Mangel an Material eine Probe gewählt, welche noch eine geringe Menge von fumaroidem Dibromäther enthielt, der Bromgehalt ist daher auch etwas zu hoch ausgefallen.

0,19675 g Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten gewichtsanalytisch 0,1385 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	28,67	29,93

Die Eigenschaften der ganz reinen Säure können nicht angegeben werden; in dem verunreinigten Zustande, wie sie zur Darstellung des Äthers benutzt wurde, gleicht dieselbe durchaus der fumaroiden (2)-Monobromhexahydrosäure, d. h. dem Hydrobromid der Tetrahydrosäure. Auf Zusatz einer Säure zu ihrer Lösung in Soda scheidet sie sich schnell in

kleinen, körnigen Kristallen ab, die von kaltem Wasser sehr langsam gelöst werden.

Für die Theorie von besonderer Wichtigkeit ist der Umstand, daß sie beim Kochen mit Natronlauge dieselbe Tetrahydrosäure liefert wie die fumaroide (2)-Monobromsäure. Zur Identifizierung wurde dieselbe in das Barytsalz verwandelt. Die in der Wärme ausgeschiedenen Kristalle zeigten nach Herrn Muthmann dieselben kristallographischen Eigenschaften wie die aus der gewöhnlichen Tetrahydrosäure gewonnenen.

(1)-Monobrom-cis-hexahydroterephtalsäure.

Diese Säure ist ausgezeichnet durch die Langsamkeit, mit der sie sich aus der wässerigen Lösung ausscheidet und kann daher auch leichter als ihre fumaroide Form von den anderen Säuren getrennt werden. Zur Darstellung verwendet man zweckmäßig die genau berechnete Menge Brom, d. h. 2 At. auf 1 Mol. Hexahydrosäure. Nach fünfstündigem Erhitzen der Röhren im Wasserbade wird der Inhalt derselben genau so verarbeitet, wie im vorigen angegeben worden ist. Die nach dem Abfiltrieren des aus fumaroider Monobrom-, cis-Dibrom- und Hexahydroterephtalsäure bestehenden Niederschlages erhaltene Flüssigkeit scheidet nach 24 stündigem Stehen eine aus zusammengewachsenen, kurzen, spießförmigen Kristallen gebildete Kruste ab, welche aus beinahe reiner Monobromsäure besteht, wie die Analyse zeigte:

0,2524 g Substanz, mit Kalk geglüht, gaben gewichtsanalytisch 0,1945 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	31,87	32,76

Die Substanz schmilzt gegen 205°.

Vollständig gereinigt konnte die Säure nicht werden, da der Methyläther nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Das Anilid, welches auf dieselbe Weise wie die entsprechende Dibromverbindung bereitet wurde, ist in heißem Eisessig ziemlich löslich, kristallisiert aber sowohl aus diesem Lösungsmittel, wie auch aus Alkohol und Aceton immer nur in haarfeinen Nadeln aus, so daß eine kristallographische Bestimmung unmöglich war. Ebensowenig war eine Bestimmung des Schmelzpunktes ausführbar, da das Anilid sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt.

Wenn somit auch keine physikalischen Konstanten für die Monobrom-cis-hexahydrosäure beigebracht werden können, so ist ihr Verhalten doch so charakteristisch und von dem der fumaroiden Modifikation verschieden, daß keinen Augenblick an der Isomerie dieser beiden gezweifelt werden kann. Die fumaroide Modifikation scheidet sich beim Ansäuern einer alkalischen Lösung sofort in körnigen Kristallen, beim Aussalzen einer wässerigen Lösung in Prismen ab, die maleïnoide wird in alkalischer Lösung nur im höchst konzentrierten Zustande sofort ge-

fällt und aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz in zugespitzten Blättchen abgeschieden. Ebenso ist es keinem Zweifel unterworfen, daß die beiden Säuren den Ausgangspunkt für die fumaroide und die maleïnoide Dibromsäure bilden, da bei Anwendung von 4 At. Brom die Hexahydrosäure vollständig in die beiden letzteren übergeführt wird. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge liefert die cis-Monobromsäure eine Säure, deren Baryumsalz dem der gewöhnlichen Tetrahydrosäure sehr ähnlich sieht.

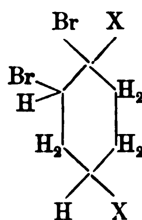
Einwirkung von Brom auf die (2)-Bromhexahydroterephtalsäure.

Um festzustellen, daß das Brom bei der Addition von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure an eine andere Stelle tritt als bei der Substitution, wurde das Hydrobromid der Tetrahydrosäure der Einwirkung von Brom unterworfen. Es zeigte sich dabei, daß die entstandene Dibromhexahydrosäure ganz andere Eigenschaften besitzt als irgend eines der durch Substitution aus der Hexahydrosäure gewonnenen Produkte, woraus hervorgeht, daß das Hydrobromid der Tetrahydrosäure das Brom an einer anderen Stelle enthält als die durch Substitution erhaltene Monobromsäure.

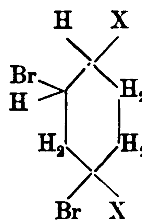
Das Hydrobromid wird durch Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid übergeführt und mit der einem Molekül entsprechenden Menge Brom versetzt. Nach 15stündigem Erhitzen im Wasserbade ist alles Brom verschwunden. Das Chlorid wird durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade zersetzt, die Säure in Soda gelöst, filtriert und durch eine Mineralsäure wieder ausgefällt. Man erhält so eine Säure, welche dem Dibromid der Tetrahydrosäure sehr ähnlich sieht, aber mit diesem nicht identifiziert werden konnte, da der Methyläther nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Nichtsdestoweniger ist die Substanz doch ein Dibromid der Tetrahydrosäure, da sie beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub eine Säure liefert, deren Barytsalz nach der kristallographischen Untersuchung von Herrn Muthmann vollständig mit dem der Tetrahydrosäure identisch ist. Das Resultat wurde weiter dadurch bestätigt, daß die Substanz beim Kochen mit wässeriger Natronlauge die $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure liefert, wie das Dibromid der Tetrahydrosäure, was ebenfalls durch die Untersuchung des Methyläthers von Herrn Muthmann bestätigt wurde.

Das Flüssigbleiben des Äthers des gebromten Hydrobromids ist wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, daß geometrisch isomere Formen des Dibromids der Tetrahydrosäure entstehen, von denen sich nicht weniger als vier bilden können.

Bemerkenswert ist ferner, daß sich nur ein Bromsubstitutionsprodukt bildet, während der Theorie nach zwei verschiedene stellungsisomere zu erwarten wären, nämlich:



Dibromid der Tetrahydrosäure



Isomere, nicht entstehende Säure

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Friedrich Stolz, welcher mich bei der Ausführung dieser ungewöhnlich mühevollen Arbeit ebenso unermüdlich wie erfolgreich unterstützt hat, meinen wärmsten Dank.

Nachschrift.

Geuther hat in seiner Abhandlung[1]) „Über die Konstitution der Acetessigsäure, der Succinylobernsteinsäure und der Chinonhydrodicarbonsäure“ die von mir über die Natur dieser Körper geäußerten Ansichten einer Kritik unterworfen, welche in mehreren Punkten an die bekannten Kolbeschen Angriffe gegen mich erinnert. Ich werde daher bei dieser Erwiderung nur diejenigen Einwendungen berücksichtigen, denen ich eine sachliche Begründung zuerkennen kann.

Geuther hat zunächst meine Ansichten über die Bildung des Succinylobernsteinsäureäthers und des Acetessigäthers angegriffen, dabei aber nicht berücksichtigt, daß durch die Untersuchungen Claisens[2]) Tatsachen bekannt geworden sind, welche nach dem Inhalte meiner Auseinandersetzungen notwendigerweise modifizierend auf meine Anschauungen wirken mußten. Ich bin nämlich in der Abhandlung „Über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins“[3]) davon ausgegangen, daß das Verhalten des Bernsteinsäureäthers gegen Natrium und Natriumalkoholat die Bildung eines intermediären Additionsproduktes von Bernsteinsäureäther und Natriumalkoholat wahrscheinlich macht, in welchem das Natrium an Sauerstoff gebunden ist $C_2H_5CO_2 . CH_2CH_2C(ONa)(OC_2H_5)_2$. und habe auch für den Natriummalonsäureäther eine ähnliche Formel aufgestellt, in welcher das Natrium ebenfalls an Sauerstoff gebunden ist. Ich sagte ferner: „Da nun aber nach der Theorie der Pseudoformen ein Natracetessigäther von der Konstitution $CH_3C(ONa){=}CH{-}CO_2C_2H_5$ mit Jodmethyl z. B. sehr wohl den Methylacetessigäther $CH_3COC(CH_3)HCO_2C_2H_5$ liefern könnte, so halte ich es nicht für überflüssig, die sonstigen Gründe, welche man zugunsten der einen und der anderen Ansicht vorbringen kann, noch einmal gegen-

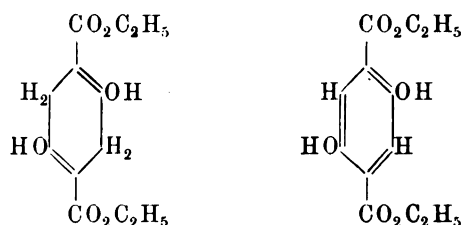
[1]) Lieb. Ann. **244**, 190. — [2]) Ber. **20**, 651. — [3]) Ber. **18**, 3454.

einander abzuwägen.“ Nachdem ich dann vergeblich versucht hatte, das Additionsprodukt von Bernsteinsäureäther und Natriumalkoholat darzustellen, sank die Wagschale für mich zugunsten der älteren Ansicht von Natriumkohlenstoffverbindungen. Jetzt indessen, wo Claisen das Additionsprodukt von Natriumalkoholat und Benzoesäureäther dargestellt und damit die Synthese des Benzoylessigäthers bewerkstelligt hat, liegt für mich gar kein Grund vor, nicht wieder zu dieser meiner ersten Ansicht zurückzukehren und mich den Anschauungen Claisens anzuschließen. Das einzige, was man mir mit Recht vorwerfen kann, ist, daß ich mit zu viel Wärme für die Ansicht eingetreten bin, Purdies Beobachtung über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fumarsäureäther beweise die Existenz von metallhaltigen Äthern mit Natriumkohlenstoffbindung, da ich vollständig anerkenne, daß Geuther recht hat, wenn er sagt, diese Reaktion wäre zu wenig studiert, um daraus bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Ich bemerke dabei aber, daß ich meine Ansicht über diesen Punkt doch nur als eine diskussionsfähige Hypothese aufgestellt habe, was aus folgenden Wendungen hervorgeht: „so scheint mir diese Erklärung einwurfsfrei“; „wenn eine solche Körperklasse überhaupt existiert“; „wenn diese Betrachtungen richtig sind“.

Dies ist aber auch das einzige Zugeständnis, welches ich Geuther machen kann.

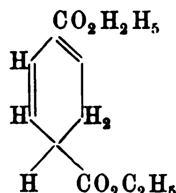
Auf die Bemerkungen von Geuther über meine Ansichten von der Konstitution des Succinylobernsteinsäureäthers habe ich keine Veranlassung näher einzugehen, benutze aber gern diese Gelegenheit, um meine jetzigen Anschauungen über die Natur dieses Körpers auseinanderzusetzen, weil durch die vorstehende Untersuchung über die Hydroterephtalsäuren neues Licht darauf geworfen wird.

Gibt man dem Succinylobernsteinsäureäther und dem Dioxyterephtalsäureäther folgende Formeln:

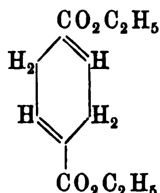


so konnte man ohne die Kenntnis der Eigenschaften der Dihydroterephtalsäure nicht einsehen, weshalb sich die Hydroxyle im Succinylobernsteinsäureäther so ganz anders verhalten wie im Dioxyterephtalsäureäther. Ich suchte deshalb diese auffallende Differenz durch die Annahme zu erklären, daß eine Tendenz zur Bildung des sekundären Ringes im Succinylobernsteinsäureäther bestände, welche die Umformung des Hydroxylderivates in ein Ketosubstitutionsprodukt des Hexamethylens

begünstigte. Jetzt aber, wo nachgewiesen ist, daß die Dihydroterephtalsäure von der Konstitution:



doppelte Bindungen von derselben Natur, wie sie in offenen Ketten vorkommen, enthält, braucht man diese Hypothese nicht mehr. Die Dihydroterephtalsäure von der Formel:



ist zwar noch unbekannt, aber man wird gewiß nicht fehl gehen, wenn man annimmt, daß sie auch gewöhnliche doppelte Bindungen enthält, woraus folgt, daß das Dioxyderivat der Dihydroterephtalsäure — Succinylobernsteinsäureäther — zu der Klasse von Verbindungen gehört, in welchen ein Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff befindlich ist.

Damit fallen alle Schwierigkeiten weg, da man ja weiß, daß derartige Körper sich bald als Keto-, bald als Oxyverbindungen verhalten. Ob der Succinylobernsteinsäureäther sowie seine Ammoniakverbindung im freien Zustande die eine oder die andere Form besitzt, lasse ich noch jetzt ebenso dahingestellt, wie ich es früher getan habe.

Hantzsch und Herrmann[1]) nehmen eine solche Beweglichkeit auch beim Dioxyterephtalsäureäther an und zwar nur aus physikalischen Gründen, da keine einzige chemische Tatsache dafür spricht. Ich kann mich angesichts der großen Beständigkeit der Dioxyterephtalsäure dieser Ansicht nicht anschließen, da ein Chinondihydrodicarbonsäureäther sich mit Ammoniak, Hydroxylamin usw. verbinden müßte, was tatsächlich nicht der Fall ist.

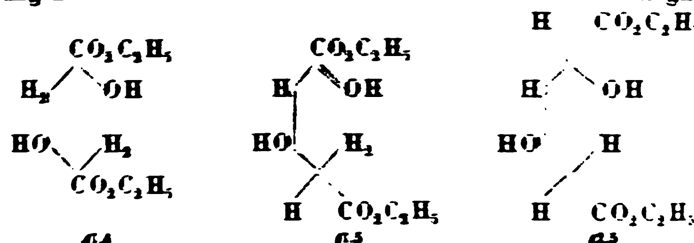
Ebenso wie das Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers gegen Ammoniak und Phenylhydrazin durch den Vergleich mit der Dihydroterephtalsäure eine vollständig befriedigende Erklärung findet, so auch der Übergang desselben in Dioxyterephtalsäureäther.

Der Succinylobernsteinsäureäther nimmt nach Herrmann[2]) bei der Behandlung mit Brom zunächst zwei Atome desselben auf und

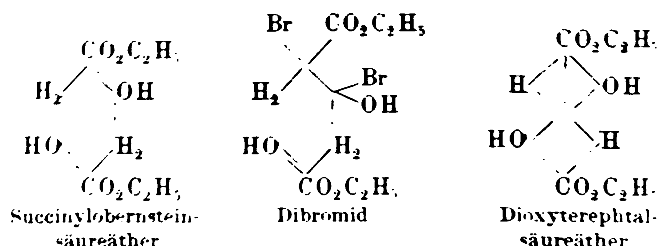
---

[1]) Ber. 20, 2801. — [2]) Ber. 19, 2229.

spalten dann zwei Moleküle Bromwasserstoff ab, also genau dasselbe Verhalten, wie ich es bei der Dihydroxyterephtalsäure beobachtet habe, nur daß das Brom weniger fest an dem Succinylobernsteinsäureäther gebunden ist. Genau läßt sich dieser Vorgang vorläufig nicht formulieren, weil die Konstitution des Succinylobernsteinsäureäthers in bezug auf die Stellung der beiden doppelten Bindungen in der Hydroxylform desselben nicht feststeht. Denn wenn es auch, wie oben angenommen worden, am wahrscheinlichsten ist, daß die doppelten Bindungen die Stellungen Δ^{1-4} einnehmen, so ist doch auch Δ^{1-3} und Δ^{2-5} möglich:

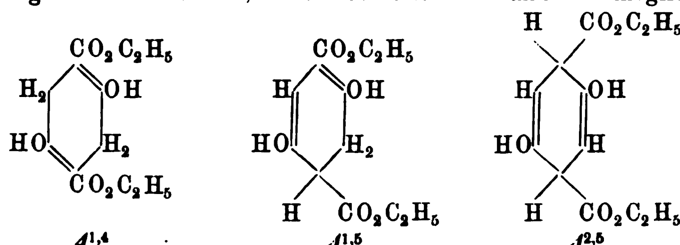


Bei Zugrundelegung der ersten Formel kommt man durch Addition von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zu der Kekuléschen Benzolformel für die Dioxyterephtalsäure. Ich möchte aber diesem Umstande keine besondere Wichtigkeit infolge der in der vorstehenden Abhandlung angestellten Betrachtungen beilegen und formuliere daher vorläufig mit dem Vorbehalte, der sich aus dem Text ergibt, den Übergang des Succinylobernsteinsäureäthers in Dioxyterephtalsäureäther folgendermaßen:

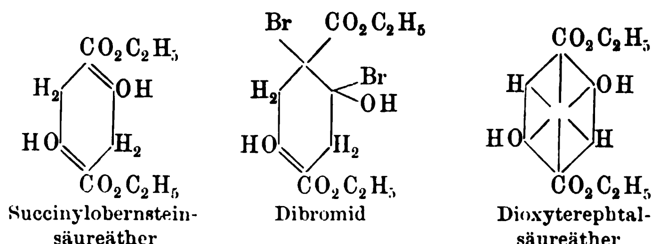


Succinylobernsteinsäureäther — Dibromid — Dioxyterephtalsäureäther

spaltet dann zwei Moleküle Bromwasserstoff ab, also genau dasselbe Verhalten, wie ich es bei der Dihydroterephtalsäure beobachtet habe, nur daß das Brom weniger fest an den Succinylobernsteinsäureäther gebunden ist. Genau läßt sich dieser Vorgang vorläufig nicht formulieren, weil die Konstitution des Succinylobernsteinsäureäthers in bezug auf die Stellung der beiden doppelten Bindungen in der Hydroxylform desselben nicht feststeht. Denn wenn es auch, wie oben angenommen worden, am wahrscheinlichsten ist, daß die doppelten Bindungen die Stellungen $\Delta^{1,4}$ einnehmen, so ist doch auch $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{2,5}$ möglich:



Bei Zugrundelegung der ersten Formel kommt man durch Addition von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zu der Kekuléschen Benzolformel für die Dioxyterephtalsäure. Ich möchte aber diesem Umstande keine besondere Wichtigkeit infolge der in der vorstehenden Abhandlung angestellten Betrachtungen beilegen und formuliere daher vorläufig mit dem Vorbehalte, der sich aus dem Text ergibt, den Übergang des Succinylobernsteinsäureäthers in Dioxyterephtalsäureäther folgendermaßen:



Succinylobernsteinsäureäther — Dibromid — Dioxyterephtalsäureäther

